

PERIODICAL ROOM
GENERAL LIBRARY
UNIV. OF MICHIGAN

ANNALEN DER PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,
J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,
P. DRUDE

VIERTE FOLGE
BAND 79 HEFT 3
DER GANZEN REIHE 384. BANDES 3. HEFT

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK



L E I P Z I G

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Im Jahre 1926 erscheinen die Bände 79, 80 und 81 à 8 Hefte. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.— zuzüglich Rm. —.80 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 1.60 für das Ausland.

Redaktionsschluß am 8. März 1926.

Inhalt.

	Seite
1. Ernst Schneider. Über die Wärmeleitung von Luft und Wasserstoff	177
2. Richard Gans. Lichtzerstreuung infolge der molekularen Rauigkeit der Trennungsfläche zweier durchsichtiger Medien	204
3. N. A. Smirnow. Zur Theorie der Buchererschen Versuche	227
4. M. Travniček. Beiträge zur Kenntnis der Samariumphosphore	237
5. Ivar Waller. Zur Theorie der Röntgenreflexion	261

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **München, Kolberger Straße 16.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.



a)
lä
d)
un
nu
Te
—
sic
sa
ge

de
A
W
m
se
su
S
zu

li
m
ge
—

w

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 79.

1. *Über die Wärmeleitung von Luft und Wasserstoff;* *von Ernst Schneider.*

(Auszug aus der Jenaer Dissertation.)

Inhalt: Einleitung. — I. Prinzip der Methode. — II. Korrekturen: a) Einfluß der ungleichmäßigen Erwärmung bez. Temperaturverteilung längs des Drahtes. b) Einfluß der Sonden. c) Einfluß der Strahlung. d) Wärmewiderstand der Glaswand. e) Einfluß des Temperatursprunges und der Konvektion. — III. Versuchsanordnung: a) Elektrische Meßanordnung. b) Apparatur. — IV. Gang einer Messung: a) Bestimmung der Temperaturkoeffizienten der Drähte. b) Messung des Wärmeleitvermögens. — V. Messungsergebnisse: a) Beispiele vollständiger Meßreihen. b) Übersicht über sämtliche Meßreihen. c) Genauigkeitsbetrachtung. d) Zusammenfassung sämtlicher Messungsergebnisse. e) Diskussion der Ergebnisse. — VI. Zusammenfassung.

Einleitung.

Die Methoden zur Bestimmung des Wärmeleitvermögens der Gase können in zwei Gruppen eingeteilt werden: In die Abkühlungsmethoden von Stefan, Kundt und Warburg, Winkelmann¹⁾ mit seiner Schule einerseits und die Stationärmethoden nach Christiansen und Schleiermacher²⁾ anderseits. Nach Schleiermachers Methode wurden viele Untersuchungen an den verschiedensten Gasen von Dorn und seinen Schülern,³⁾ sowie von S. Weber⁴⁾ angestellt, der die Messung zu einer Präzisionsmethode ausgestaltete.

Im Gegensatz zu den Abkühlungsmethoden, die erheblichen Fehlern unterworfen sind, ist es bei der Schleiermacherschen Methode, besonders in der von Weber ausgearbeiteten Form, möglich, alle Fehlerquellen zu beseitigen

1) J. Stefan, Wien. Ber. 1872. 1875 | Zusammenfassung in Lau-

2) A. Schleiermacher, Ann. 1888 | dolt-Börnstein Tabellen.

3) Hallenser Dissertationen 1902—1914; näh. Lit.-Ang. bei E. Bannawitz, Ann. d. Phys. 48. S. 577. 1914.

4) S. Weber, Ann. d. Phys. 54. S. 327. 437. 1917.

bzw. rechnerisch zu berücksichtigen, so daß diese Methode mit Recht als Präzisionsmethode bezeichnet werden kann. Immerhin ist es auffällig, daß man mit der Schleiermacherschen Methode erheblich höhere Werte der Wärmeleitfähigkeit als mit der Abkühlungsmethode erhält. Obwohl höchstwahrscheinlich dieser Unterschied auf die Unvollkommenheit der letzteren zurückzuführen ist, so könnte gegen die Messungen nach der Schleiermacherschen Methode der Einwand erhoben werden, daß diese Messungen bisher mit einem einzigen Drahtdurchmesser von 0,04 cm ausgeführt sind. Theoretisch ist zwar ein Einfluß des Drahtdurchmessers auf das Ergebnis der Messung des Wärmeleitvermögens sehr wenig wahrscheinlich, trotzdem erscheint es notwendig, die Versuchsbedingungen bei der Schleiermacherschen Methode, insbesondere den Drahtdurchmesser zu variieren, schon allein um sicher zu sein, daß die verschiedenen notwendigen Korrekturen, deren Berechnungsgrundlage teilweise nicht ganz sicher ist, in der richtigen Größe angebracht sind.

Auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. Busch habe ich das Wärmeleitvermögen von Luft und Wasserstoff mit einer ähnlichen Apparatur wie Weber, jedoch unter Verwendung verschieden dicker Heizdrähte gemessen.

I. Prinzip der Methode.

Bekanntlich besteht die Methode von Schleiermacher darin, daß ein Draht mit großem elektrischen Temperaturkoeffizienten in der Achse eines Glasrohres ausgespannt ist. Das Rohr wird mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt und in ein Bad konstanter Temperatur gebracht. Die den elektrisch geheizten Draht durchfließende Stromstärke und sein Widerstand werden nach Erreichen des stationären Zustandes gemessen. Mit Hilfe des bekannten Temperaturkoeffizienten kann aus dem gemessenen Widerstand die Drahttemperatur und aus der zugeführten elektrischen Leistung die durch den hohlzylinderförmigen Gasraum radial hindurchtretende Wärmemenge und aus beiden schließlich die gesuchte Wärmeleitfähigkeit des Gases berechnet werden.

Die Wärmeleitfähigkeit k des Gases, die nach Schleier-

macher¹⁾ sich auf die Temperatur $\frac{1}{2}(T + T_0)$ bezieht, ist gegeben durch:

$$(1) \quad i^2 R(T) = \frac{2 \pi L k (T - T_0)}{\ln \left(\frac{r_a}{r_i} \right)},$$

wo L Drahtlänge,

r_a innerer Radius des Glasrohres,

T Drahttemperatur,

T_0 Badtemperatur,

r_i Drahtradius,

i Stromstärke,

$R(T)$ Drahtwiderstand bei der Temperatur T bezeichnet.

II. Korrekturen.

a) Einfluß der ungleichmäßigen

Erwärmung bzw. Temperaturverteilung längs des Drahtes.

Infolge der endlichen Länge des Drahtes ist seine durch die elektrische Heizung erzielte Temperatur eine Funktion seiner Länge und nimmt von der Drahtmitte nach den Enden zu ab. Bei einem sehr langen Draht kann die Temperatur des Drahtes innerhalb eines gewissen Bereiches um die Drahtmitte als praktisch konstant angesehen werden.

Zur Elimination der Wärmeableitung durch die Enden und des Temperaturabfalles lötete Schleiermacher dünne Drähte, sogenannte Sonden, an den zu untersuchenden Draht in einer derartigen Entfernung von den Enden, daß das Drahtstück zwischen den Sonden innerhalb des praktisch als konstant anzusehenden Temperaturgebietes lag.

Eine Korrektur der Temperaturmessung infolge der Temperaturverteilung längs des Drahtes kommt nicht in Betracht, da, wenn \bar{T} den Mittelwert der Temperatur in den betrachteten Intervall bezeichnet, der Widerstand R direkt als:

$$R = f(\bar{T}) = f(\int T dx)$$

gemessen wird, andererseits folgt aus Gl. (1), die in T linear ist, dieselbe Abhängigkeit für die Wärmeabgabe, so daß (1) dann streng lautet:

1) A. Schleiermacher, Ann. d. Phys. 1888.

$$(2) \quad i^2 R(\bar{T}) = \frac{2\pi L k (\bar{T} - T_0)}{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)} + 2 Q_e,$$

wo Q_e die durch die Enden des untersuchten Drahtstückes abgeleitete Wärmemenge bezeichnet.

Die Berechnung des Verhältnisses φ zwischen der Wärmemenge, die durch die beiden Querschnitte des Drahtes im Abstand $l/2$ von der Mitte, und der Wärmemenge, die durch die Drahtoberfläche zwischen den beiden Sonden, abgegeben wird, ist nach Weber¹⁾ gegeben zu

$$\varphi = \frac{\sin \beta \cdot x}{\beta \cdot x \coth x - \sin \beta \cdot x}.$$

Unter Vernachlässigung von $e^{-\beta x}$ und e^{-x} bei genügend großem x ergibt eine kleine Umformung:

$$(3) \quad \varphi = \frac{1}{\beta x e^{x(1-\beta)} - 1},$$

wo $\beta = l/L =$ Verhältnis der Länge des Drahtes zwischen den Sonden zur Gesamtdrahtlänge,

$$x = \sqrt{\frac{L}{4q\lambda} \{os + \sigma - \alpha R_0 i^2\}},$$

α = elektrischer Temperaturkoeffizient des Drahtes,

R_0 = Drahtwiderstand bei 0° C,

q = Drahtquerschnitt,

λ = Wärmeleitvermögen des Drahtes,

o = Drahtoberfläche,

$s = \frac{k}{r_i \ln \frac{r_a}{r_i}} =$ äußere Wärmeleitfähigkeit,

σ = Strahlungskonstante

bedeuten.

Durch geeignete Wahl des Sondenabstandes kann φ verschwindend klein gemacht werden. Ist z. B. die Gesamtdrahtlänge 50 cm; $\beta = 0.5$, d. h. die Sonden 12,5 cm von der Drahtmitte entfernt, die Gasfüllung einmal Luft mit

$$k = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ watt/cm grad},$$

zum anderen Wasserstoff mit

$$k = 17,4 \cdot 10^{-4} \text{ watt/cm grad}^2),$$

1) S. Weber a. a. O.

2) S. Weber a. a. O. S. 329.

der Glasrohrdurchmesser 3 cm, das Drahtmaterial Nickel mit $\lambda = 0,59$, so ergibt sich für einen Drahtdurchmesser von 0,04 cm:

$$\varphi_{\text{Luft}} = 2 \cdot 10^{-5}, \quad \varphi_{\text{H}_2} = 1 \cdot 10^{-8}.$$

Bei dünneren Durchmessern wird φ noch kleiner. Jedenfalls werden unter den angenommenen Verhältnissen die Fehler in der Wärmeleitungsbestimmung nur verschwindende Bruchteile eines Promille, sind also zu vernachlässigen.

b) Der Einfluß der Sonden.

Am Orte der Sonden wird zwar eine Temperaturerniedrigung des zu untersuchenden Drahtes eintreten, die jedoch ohne Belang ist, da die von dem Draht abgegebenen Wärmemengen in demselben Maß verändert werden.

Dagegen wird durch die Sonden eine gewisse Wärmemenge abgeleitet, die berücksichtigt werden muß. Sie wird von Weber¹⁾ unter der Annahme, daß jedes Oberflächenelement des Sondendrahtes einen dem Überschuß seiner Temperatur über T_0 proportionalen Wärmestrom an das Gas abgibt, berechnet zu

$$(4) \quad q_s(T - T_0) = (T - T_0) \pi r \sqrt{2 \lambda s r} \frac{e^{2at} + 1}{e^{2at} - 1},$$

$$\text{wo } a = \sqrt{\frac{s 2 \pi r}{\lambda \pi r^2}},$$

r = Sondenradius,

λ = Wärmeleitfähigkeit der Sonde,

s = äußere Wärmeleitfähigkeit der Sonde,

l = Sondenlänge

bezeichnen.

Setzt man mit Weber die äußere Wärmeleitfähigkeit s der Sonde gleich der des Drahtes, so ergibt sich bei Annahme des gleichen Apparates wie oben (IIa) mit $\lambda = 0,59$ (die Sonden bestanden ebenso wie der Draht aus Nickel), $2r = 0,0015$ cm und $l = 1,5$ cm für das Verhältnis ξ der durch die Sonde abgeleiteten Wärmemenge zu derjenigen, die vom Draht zwischen den Sonden abgegeben wird, bei einem Drahtdurchmesser von:

1) S. Weber a. a. O. S. 331.

$$0,04 \text{ cm } \zeta_{\text{Luft}} = 0,43 \cdot 10^{-3}; \quad \zeta_{\text{H}_2} = 0,16 \cdot 10^{-3},$$

$$0,01 \text{ cm } \zeta_{\text{Luft}} = 0,97 \cdot 10^{-3}; \quad \zeta_{\text{H}_2} = 0,36 \cdot 10^{-3};$$

die erforderliche Korrektion bleibt also unter einem Promille.¹⁾

c) Der Einfluß der Strahlung.

Der Anteil der Strahlung kommt nur als Korrektionsgröße in Betracht, da die Strahlung nur bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken an der Wärmeabgabe wesentlich beteiligt ist. Die Strahlung durch einen besonderen Versuch im Vakuum zu ermitteln, ergibt in der vorliegenden Anordnung zu unsichere Werte, da bei weitem der größte Teil der zugeführten Energie in diesem Fall durch die Drahtenden abgeleitet wird. Besser wird diese nur einige Promille betragende Korrektur mit Hilfe der Aschkinassschen²⁾ Strahlungsformel für blanke Metalle aus den Dimensionen des benutzten Drahtes bzw. Apparates bestimmt. Die Strahlung ergibt sich dann zu:

$$(5) \quad S = 3,29 \cdot 10^{-14} \sqrt{s(T^{4.5} - T_0^{4.5})} \cdot o,$$

wo s = spezifischer elektrischer Widerstand des Metalls bei der Temperatur T in $\Omega \text{ mm}^2/\text{m}$,

o = Oberfläche des Körpers,

T_0 = absolute Temperatur der Umgebung,

T = absolute Temperatur des Drahtes

bezeichnen.

1) Diese Berechnung beruht zwar auf wenig sicheren Grundlagen, weil einerseits die Sonde sich in einer Umgebung von wechselnder Temperatur befindet, anderseits die Gleichsetzung der äußeren Wärmeleitung bei Sonde und Heizdraht ziemlich willkürlich ist. Doch kompensieren sich die hierbei begangenen Fehler zum Teil, so daß die Webersche Berechnung wenigstens einen gewissen Anhalt für die Größenordnung der Korrektion gibt. Die Frage ist nicht so wichtig, denn setzt man bei Berechnung der Korrektionen die äußere Wärmeleitung des Sondendrahtes seinem Radius entsprechend ein, wodurch man sicher erheblich zu große Korrektionswerte erhält, so beträgt die Korrektion bei Luft immer nur noch 2% , bei Wasserstoff weniger als 1% .

2) E. Aschkinass, Ann. d. Phys. 17. S. 960. 1905.

Für kleine Temperaturdifferenzen $\Delta T = T - T_0$ ergibt sich daraus

$$(6) \quad S = 1,48 \cdot \sigma \sqrt{s} \cdot T_0^{3/4} \cdot \Delta T \cdot 10^{-13} = \sigma \Delta T.$$

d) Wärmewiderstand der Glaswand.

Die Dicke der Glaswand (bestimmt durch Innentaster) betrug 0,074 cm. Ihr Einfluß auf die Wärmeleitung kann durch eine Gasschicht von gleichem Wärmewiderstand ersetzt werden. Da Luft mit einem Wärmeleitvermögen von $2,38 \cdot 10^{-4}$ watt/cm grad und Wasserstoff mit $17,44 \cdot 10^{-4}$ watt/cm grad gegen Glas mit einem Wärmeleitvermögen von etwa $100 \cdot 10^{-4}$ watt/cm grad etwa 40 bzw. 5,5 mal schlechter leiten, so entspricht der Einfluß der Glaswand einer scheinbaren Vergrößerung des Gefäßradius bei Luft um 0,0018 cm, bei Wasserstoff um 0,013 cm. Da der natürliche Logarithmus der Radien in die Rechnung eingeht, so bedingt die Vergrößerung der Radien um die angegebenen Beträge nur eine geringe Korrektur der Wärmeleitfähigkeit.

e) Der Einfluß des Temperatursprunges und der Konvektion.

Die Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Druck ergibt, daß bei tiefen Drucken durch den Temperatursprung eine Verkleinerung, bei höheren Drucken durch die Konvektion eine Vergrößerung des Wärmeleitvermögens eintritt (vgl. Näheres bei den Kurven).

Nach Kundt und Warburg¹⁾ spielt innerhalb eines experimentell für jede Apparatur zu bestimmenden Druckgebietes die Konvektion keine Rolle, während dem Einfluß des Temperatursprunges nach Smoluchowski²⁾ dadurch Rechnung getragen wird, daß durch Einführen des Temperatursprungskoeffizienten γ statt Gl. (1)

1) A. Kundt und E. Warburg, Ann. d. Phys. 156. S. 177. 1875.

2) M. Smoluchowski, Wied. Ann. 64. S. 101. 1898.

$$(7) \quad i^2 R(T) = \frac{2\pi \cdot k L (T - T_0)}{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right) + \gamma\left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_i}\right)}$$

gesetzt wird, woraus nach kurzer Rechnung folgt:

$$(8) \quad k = k^* (1 + c\gamma),$$

$$\text{wo } c = \frac{\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_i}}{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)},$$

k = die hinsichtlich des Temperatursprungs korrigierte Wärmeleitfähigkeit,

k^* = die nach Gleichung (1) berechnete Wärmeleitfähigkeit bedeutet.

III. Die Versuchsanordnung.

a) Die elektrische Meßanordnung.

Von der Akkumulatorenbatterie E (Fig. 1) von 6 Volt Spannung fließt der Strom über ein Präzisionsamperemeter von Weston A durch zwei Widerstandsaggregate W_i und W_r zu dem Kommutator K .

Der Widerstand des zu untersuchenden Drahtes D zwischen den Sonden E_1 und E_2 wird in der Brücke von A. Matthiessen und Hockin¹⁾ bestimmt. Der eine Brückenweig besteht aus einem Siemensschen Normalohm O und dem Draht D , der andere Zweig aus einer Reihe von hintereinander geschalteten Widerständen: $M_3, R_0, M_{11}, R_7, M_{12}, R_5, M_2, M_4, R_4, M_{11}, M_{12}$ und M_4 sind wie M_i Manganindrähte von 0,1 cm Durchmesser und 0,25 Ohm Widerstand, die einerseits an breiten Kupferblechen, die mit den betreffenden Widerständen frei von Übergangswiderständen verbunden sind, andererseits an Messingklötzen, von denen die weiteren Leitungen abgehen, angelötet sind. Auf den Drähten stellen Schleifkontakte die Verbindung mit den Hg-Näpfen 6, 7, 8 her. Ihnen stehen gleichartige Hg-Näpfe 2, 3, 4 gegenüber, die mit den entsprechenden Punkten des ersten Brückenweiges, nämlich den Sonden von D und der einen Klemme des Normalohmes O verbunden sind.

1) F. Kohlrausch, Prakt. Phys. 12. Aufl. S. 466. 1914.

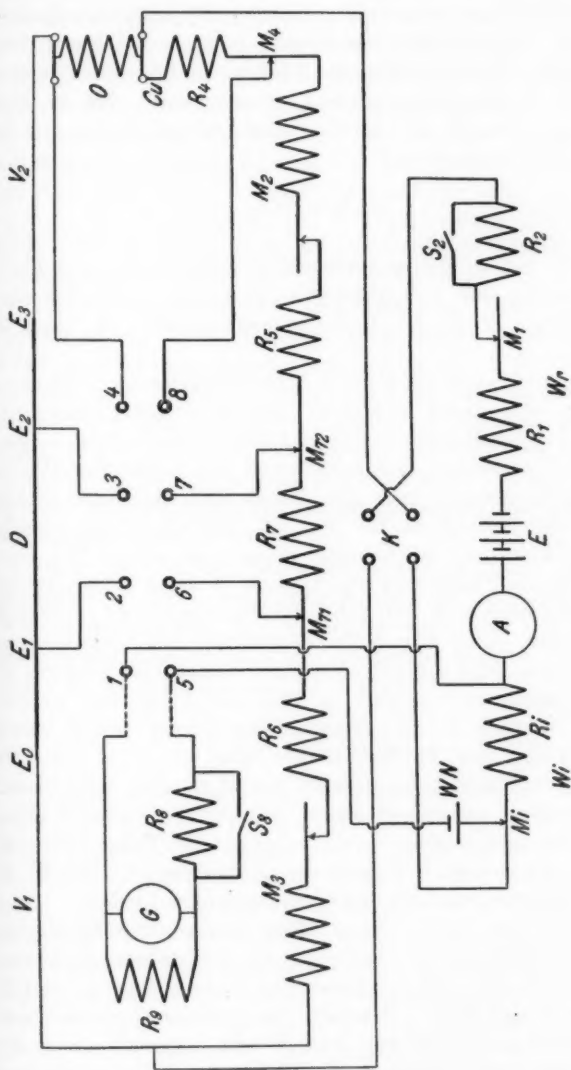


Fig. 1. Schaltungschema.

Bei der Messung wird das Siemenssche Drehspulgalvanometer G (10 Ohm Systemwiderstand, $6 \cdot 10^{-8}$ Amp.) mittels einer in einen Doppelstecker endigenden biegsamen Doppelleitung sukzessive mit den Napfpaaren 2,6 bzw. 3,7 bzw. 4,8 verbunden und die Widerstände M_3 bis R_4 so eingestellt, bis in allen drei Stellungen Stromlosigkeit vorhanden ist. Dann gilt die übliche Brückengleichung:

$$(8a) \quad R:R_7 = 1:R_4,$$

worin R_7 und R_4 die entsprechenden Widerstände nach Fig. 1 einschließlich der anschließenden, durch die Schleifkontakte abgegriffenen Teile der Schleifwiderstände M_{11} , M_{12} und M_4 bedeuten.

Die erstmalige grobe Einstellung der Widerstände ist etwas mühsam, weil durch Änderung eines der Brückenwiderstände alle drei Einstellungen des Galvanometers beeinflusst werden. Ist aber erst einmal eine annähernde Einstellung der Widerstände gefunden, so kann die genaue Einstellung der Brücke mittels der Schleifkontakte M_{11} , M_{12} und M_4 leicht erreicht werden, weil diese unabhängig voneinander sind. Bei einer Änderung der Temperatur des Drahtes D durch Änderung des Brückenstromes muß, weil dabei der Widerstand des Drahtes D sich ändert, auch die grobe Einstellung neu vorgenommen werden. Das wird dadurch erleichtert, daß die Widerstände R_5 und R_6 immer gerade halb so groß wie R_7 gewählt werden, so daß, wenn z. B. eine Temperaturerhöhung von D durch Vergrößerung von R_7 kompensiert wird, dadurch auch die Temperaturerhöhung der Drahtstücke E_0E_1 und E_2E_3 , deren Widerstand ja angenähert gleich $\frac{1}{2} R_7$ ist, automatisch näherungsweise kompensiert wird, während die Widerstände M_3 und M_2 , die den Widerständen der Zuleitungen V_1 und V_2 im oberen Brückenweig entsprechen, ungeändert bleiben.

Dieses auf den ersten Blick etwas umständlich erscheinende Meßverfahren hat gegenüber den anderen Methoden, auch dem Kompensationsapparat, den Vorzug einer wesentlich größeren Genauigkeit. Denn der Temperaturunterschied zwischen Draht und Umgebung wird, wie im folgenden näher erläutert wird, durch Messung der Widerstandsdifferenz zwischen

warmem und kaltem Zustand des Drahtes bestimmt. Diese Widerstandsdifferenz wird hier direkt aus der Differenz der Widerstände R_7 gefunden und kann daher mit derselben relativen Genauigkeit ermittelt werden, mit der die zu R_7 hinzuschaltenden Widerstandsstücke bekannt sind, während bei allen anderen Meßverfahren der gesuchte Widerstandsunterschied erst durch Bildung der Differenz zwischen Warm- und Kaltwiderstand sich ergibt, die sich nur um 5—10 Proz. voneinander unterscheiden, so daß der etwaige Fehler der Einzelmessung in die Differenz mit dem 10—20fachen relativen Betrage eingeht.

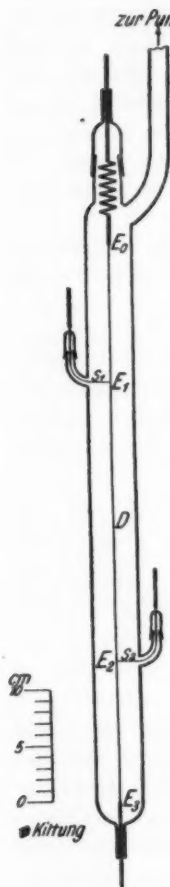
Die Bestimmung des den Draht D durchfließenden Stromes erfolgt durch Messung des gesamten Brückenstromes durch Kompensation eines Normalelementes WN über dem Widerstand $W_i = R_i + M_i$. Die Leitungen der Kompensationsanordnung sind in der aus der Fig. 1 ersichtlichen Weise zu einem neben den oben erwähnten Hg-Näpfen angeordneten Napfpaar 1,5 geführt, so daß unmittelbar nach Einstellung der Brücke mit dem gleichen Galvanometer die Strommessung vorgenommen werden kann.

Von den Normalelementen wurden 4 Stück neu angefertigt und sowohl untereinander als auch mit einem großen Westonnormalelement des Institutes verglichen; die elektromotorischen Kräfte stimmten vollkommen überein. Der Vergleich wurde von Zeit zu Zeit wiederholt.

b) Die Apparatur.

Bei den Bestimmungen der Wärmeleitfähigkeit wurde der zu untersuchende Draht D axial in einem Glasrohr von etwa 3 cm Durchmesser ausgespannt. Am unteren und oberen Ende war der Draht D an einen etwa 0,1 cm starken Kupferdraht angelötet, der am oberen Ende teilweise als Spiralfeder gewickelt war, die den Draht D bei der Ausdehnung infolge der Stromwärme immer gleichmäßig *schwach* gespannt hielt. Der Kupferdraht war oben durch einen Schliff, der ein leichteres Auswechseln der Drähte ermöglichte, und unten durch ein Kapillarrohr geführt; beiderseits war er durch weißen Siegellack vakuumdicht eingekittet. Bei einer Draht-

länge von 50 cm wurden die 0,0015 cm dicken Nickelsonden s_1 und s_2 etwa 12,5 cm von den Enden durch kleine Schliffe nach außen geführt und mittels eingeschmolzener Platindrähte mit den etwa 0,1 cm dicken Kupferdrähten verbunden. Die Schliffe wurden mit Pizein gedichtet. Das Rohr war mit einer rotierenden Gaedescschen Quecksilberpumpe verbunden. Der Gasdruck wurde mit einem verkürzten Quecksilbermanometer und von 4 mm abwärts mit einem Mac Leodschen Manometer gemessen. Nach vollkommener Evakuierung blieb der Druck nach 72 Stunden unter $\frac{1}{100}$ mm.



Versuchrohr.

Fig. 2.

Die Apparatur war in einem großen Glaszylinder von 70 cm Höhe, 20 cm Durchmesser, 1 cm Wandstärke, der zum Schutz gegen Temperaturschwankungen in einer Kiste mit Sägespänen verpackt war. Als konstantes Bad wurde Wasser verwendet, dessen Temperatur nur wenig während der Messungen schwankte und das durch einen Schraubenrührer dauernd geführt wurde. Die Kupferdrähte waren durch Gummischläuche isoliert durch das Bad geführt. Der Isolationswiderstand betrug mehr als 100 Megohm. Die Badtemperatur wurde durch ein in $0,2^\circ$ geteiltes Thermometer gemessen. Die örtliche Badkonstanz wurde mit Thermoelement nachgeprüft, im allgemeinen war die Badtemperatur während der Messungen gut konstant.

IV. Gang einer Messung.

- a) Bestimmung der Temperaturkoeffizienten der Drähte.

Zu der Ermittlung der Drahttemperatur bei den Wärmeleitungsmessungen ist die Kenntnis des elektrischen Temperaturkoeffizienten des Drahtes erforderlich. Um ihn zu messen, wurde der Draht auf einen

dünnwandigen Hartgummizylinder aufgewickelt, in ein elektrisch geheiztes Petroleumbad gehängt, Widerstand und Temperatur gemessen. Die Temperatur des Bades wurde an einem in $0,2^\circ$ eingeteilten Quecksilberthermometer, das mit Lupe $0,02^\circ$ sicher zu schätzen gestattete, abgelesen. Es war in der üblichen Weise durch Bestimmung seiner Fixpunkte geeicht. Die Widerstandsmessung erfolgte in der gleichen Apparatur wie oben. Es ergaben sich die in den folgenden Tabbl. 1 und 2 mit R , bezeichneten Werte, während unter T die Temperaturen des Bades angegeben sind.

Tabelle 1.
(Dicker Draht.)

T	R_0	R_t	$\Delta \cdot 10^{-5}$
51,25	0,242261	0,242261	± 0
40,20	0,231208	0,231205	+3
28,60	0,220070	0,220072	-2
17,30	0,209694	0,209693	+1
17,50	0,209879	0,209874	+5
50,82	0,241833	0,241824	+9

Kontroll-
wert

$$R_0 = 0,1946955$$

$$\alpha = 0,0042926$$

$$\beta = 0,925 \cdot 10^{-5}.$$

Tabelle 2.
(Dünner Draht.)

T	R_0	R_t	$\Delta \cdot 10^{-5}$
61,45	4,62078	4,62079	-1
45,70	4,41871	4,41871	± 0
35,10	4,28388	4,28385	+3
20,24	4,09640	4,09645	-5
20,00	4,09325	4,09323	+2
46,70	4,43137	4,43140	-3

Kontroll-
wert

$$R_0 = 3,844019$$

$$\alpha = 0,003222$$

$$\beta = 1,078 \cdot 10^{-5}.$$

Aus diesen Werten wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate R_0 , α und β berechnet. Die Messungen lassen sich sehr genau darstellen durch:

$$(9) \quad R_t = R_0(1 + \alpha t + \beta t^2).$$

Die nach Gl. (9) mit R_0 , α und β berechneten Widerstände sind in den Tabellen unter R_0 , unter ΔR die Differenz zwischen R_2 und R_1 angeführt. Die Übereinstimmung ist größer als 0,01%. Nach den Wärmeleitungsmessungen wurden die elektrischen Temperaturkoeffizienten nachgemessen und ergaben innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Werte.

b) Messung des Wärmeleitvermögens.

Nach Gl. (1) ist bei der Messung und Auswertung der Beobachtungen der Wärmeleitfähigkeit die Differenz der Temperatur des Drahtes und derjenigen des Bades in die Rechnung einzusetzen. Die Messung dieser Differenz erfolgte durch Widerstandsmessung, indem auch die Badtemperatur mittels Widerstandsmessung ermittelt wurde; es wurde dazu ein schwacher Strom verwendet, der nur eine geringe Korrektur wegen der schwachen Erwärmung erforderte.

Nach Gl. (1) und (6) gilt, wenn:

$$C = \frac{2\pi Lk}{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)} + \sigma$$

gesetzt wird:

$$\begin{aligned} i_2^2 R_2 &= C(T_2 - T_0) \\ i_1^2 R_1 &= C(T_1 - T_0) \end{aligned}$$

$$(9) \quad i_2^2 R_2 - i_1^2 R_1 = C(T_2 - T_1) = C \Delta T.$$

ΔT ermittelt sich aus der Widerstandsdifferenz folgendermaßen:

$$\begin{aligned} R_2 &= R_0(1 + \alpha T_2 + \beta T_2^2) \\ R_1 &= R_0(1 + \alpha T_1 + \beta T_1^2) \end{aligned}$$

$$\frac{R_2 - R_1}{R_1} = \varrho = \frac{\alpha \Delta T + \beta \Delta T (T_1 + T_2)}{1 + \alpha T_1 + \beta T_1^2}$$

$$= \frac{(\alpha + 2\beta T_1) \Delta T + \beta \Delta T^2}{1 + \alpha T_1 + \beta T_1^2},$$

daraus folgt:

$$(10) \quad \Delta T = \frac{\varrho}{\alpha} \cdot \frac{1 + \alpha T_1 + \beta T_1^2}{1 + \frac{2\beta}{\alpha} T_1} - \frac{\frac{\beta}{\alpha} \Delta T^2}{1 + \frac{2\beta}{\alpha} T_1}.$$

Hieraus ist ΔT am besten durch Reihenentwicklung zu ermitteln: Setzt man in Gl. (10) den ersten Term ΔT_0 , den Faktor von $\Delta T^2 = v$, so kommt:

$$\Delta T = \Delta T_0 - v \Delta T^2 = \frac{1}{2v} \left\{ \sqrt{1 + 4v \Delta T_0} - 1 \right\}$$

$$\Delta T = \Delta T_0 - v \Delta T_0^2 + 2v^2 \Delta T_0^3 - 5v^3 \Delta T_0^4 \pm \dots$$

Zur numerischen Berechnung von ΔT genügen die ersten drei Glieder.

Eine Messung der Wärmeleitfähigkeit bestand aus vier Einzelmessungen, nämlich zwei mit schwachem und zwei mit starkem Strom mit jedesmaliger Kommutierung. Eigentlich wären sechs Messungen erforderlich: je zwei mit schwachem Strom, zwei mit starkem Strom und nochmals zwei mit schwachem Strom mit jedesmaliger Kommutierung. Jedoch haben Vorversuche ergeben, daß für die Messungen bereits vier Messungen in der Reihenfolge: schwacher Strom, starker Strom und kommutiert, schwacher Strom kommutiert genügen. Nach Gl. (9) ergibt sich die Wärmeleitfähigkeit k des Gases:

$$i_2^2 R_2 - i_1^2 R_1 = \left\{ \frac{2\pi L}{\ln \left(\frac{r_a}{r_i} \right)} k + \sigma \right\} \Delta T,$$

wo:

i_2 starke Stromstärke,

i_1 schwache Stromstärke,

R_2 Widerstand des zu untersuchenden Drahtes bei starkem Strom,

R_1 Widerstand des zu untersuchenden Drahtes bei schwachem Strom,

L Drahtlänge zwischen den Sonden,

r_a innerer Radius des Glasrohres,

r_i Radius des Drahtes,

T_0 Temperatur des Bades,

o Oberfläche des Drahtes zwischen den Sonden,

s_0 spezifischer elektrischer Widerstand des Drahtes bei der Temperatur 0° ,

$$\sigma = 1,48 \cdot o \sqrt{s} T_0^{3/2} \cdot 10^{-13}$$

bedeuten.

Da durch das Amperemeter A bzw. durch die Stromstärkemessung mittels Kompensation der Gesamtstrom gemessen wird, so muß dieser aus dem Widerstandsverhältnis der Brücken Zweige auf den Strom im Meßdraht in bekannter Weise umgerechnet werden; fernerhin müssen die abgelesenen

Widerstände im gleichen Verhältnis verkleinert werden; also kommt, da der eine Brückenweig den Widerstand von 1 Normalohm enthält:

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} k &= \frac{e^2}{R_i^2} \cdot \frac{R_{r_1}}{(1 + R_{r_1})^2} \cdot \frac{R_1^*}{\Delta T} \cdot \frac{\ln \left(\frac{r_a}{r_i} \right)}{2\pi L} \\ &\quad - \frac{i_1^2 R_1^* \ln \left(\frac{r_a}{r_i} \right)}{\Delta T (R_{r_1} + 2) 2\pi L} - \frac{\sigma \ln \left(\frac{r_a}{r_i} \right)}{2\pi L}, \end{aligned} \right.$$

wo

e die Spannung des Westonnormalelementes = 1,0183 Volt,

R_i den Kompensationswiderstand = $R_i + M_i$,

R_{r_1} den Verhältniswiderstand = $R_{r_1} + M_{r_1}$,

R_1^* den abgelesenen Drahtwiderstand = $M_{r_1} + R_i + M_{r_1}$,
bezeichnen.

i_1 ist die Stromstärke bei schwachem Strom, die am Amperemeter A abgelesen und während der Messung konstant gehalten wurde: Für den Draht Nr. 1 betrug sie 60 Milliampere, für den Draht Nr. 2 30 Milliampere. Im 2. Term wurde $\frac{R_{r_1}}{(1 + R_{r_1})^2}$ angenähert durch $\frac{1}{R_{r_1} + 2}$ ersetzt, was bei dem Term als kleiner Korrekptionsgröße zulässig ist. R_{r_1} wurde konstant = 100 Ohm bei Draht Nr. 1, 10 Ohm bei Draht Nr. 2 gesetzt, da der Verlängerungsdraht im ungünstigsten Fall 0,25 Ohm ausmacht, also das Brückenverhältnis um 2,5 Prom. bzw. 2,5 Proz. ändert. R_1^* ist ebenfalls als konstant anzusehen, da während der Badmessungen die Temperatur nur

um Bruchteile eines Grades schwankte; da $\frac{\ln \left(\frac{r_a}{r_i} \right)}{2\pi L}$ eine Konstante ist, schreibt sich die Wärmeleitfähigkeit schließlich:

$$(14) \quad k = \frac{e^2 R_{r_1} R_1^* \ln \left(\frac{r_a}{r_i} \right)}{R_i^2 (1 + R_{r_1})^2 \Delta T 2\pi L} - \frac{C_1}{\Delta T} - C_2,$$

wo

$$C_1 = \frac{i_1^2 R_1^* \ln \left(\frac{r_a}{r_i} \right)}{(R_{r_1} + 2) 2\pi L}, \quad C_2 = \sigma \frac{\ln \left(\frac{r_a}{r_i} \right)}{2\pi L}.$$

Die weiteren Korrektionen sind bei den Beobachtungen angegeben.

V. Messungsergebnisse.

a) Beispiele vollständiger Meßreihen.

Die im folgenden mitgeteilten Messungen beziehen sich auf den Draht Nr. 1.

Draht Nr. 1 bestand aus Nickel. Seine Konstanten sind die folgenden:

Drahtdurchmesser	0,03973 cm	gemessen m. Mikroskop und Okularmikrometer.
Innerer Durchmesser des Glasrohres	2,890 "	gemessen Hg-Wägung und Kathetometer.
Länge des Drahtes zwischen den Sonden	24,286 "	gemess. Kathetometer.
Stärke der Glaswand	0,074 "	gemessen Innentaster.
Länge des Drahtes	50 "	
Sondendurchmesser	0,0015 "	
Abstand der Sonden von den Enden je	12,5 "	

Die Messungen beziehen sich auf Luft und Wasserstoff als Gasfüllung und wurden in der Weise ausgeführt, daß der Druck variiert und gleichzeitig die Stromstärke derart eingestellt wurde, daß immer nahezu die gleiche Temperaturdifferenz bestehen blieb. Bei den Messungen mit der Umgebungstemperatur von 0° wurde das Glasgefäß mit Wasser und zerstoßenem Eis angefüllt.

Bei den Messungen mit höherer Außentemperatur wurde das Bad durch eingeleiteten Wasserdampf geheizt.

Auf die Trocknung der Luft wurde besonderer Wert gelegt, indem sie etwa 72 Stunden dicht über P_2O_5 nach Absorption der CO_2 mit KOH stand. Die Konstanz der Wärmeleitfähigkeit war ein Kriterium für ihre Wasserfreiheit.

Als Beispiele für die aufgenommenen Meßreihen sei je eine für Luft und Wasserstoff angegeben.

In den Tab. 1 und 2 gibt p den Druck in mm Hg, T_0 die Badtemperatur, ΔT den Unterschied der Drahttemperatur bei starkem und schwachem Strom an, R_s das Verhältnis der Widerstände in den beiden Brückenäzweigen, R^* sind die abgelesenen Widerstände des Drahtes. In jeder Abteilung beziehen sich die Zahlen der ersten Zeile auf die Messung mit schwachem Strom, der in Milliampere angegeben ist, in der zweiten Zeile auf die Messung mit starkem Strom, dessen Wert durch den Kompensationswiderstand R_i am Normalelement gegeben ist.

k^* ist die Wärmeleitfähigkeit, berechnet aus den Beobachtungen, wobei jede Reihe das Mittel aus zwei Reihen mit kommutiertem Strom ist. An k^* sind bereits die Korrekturen für Sondenableitung und Strahlung angebracht und die Werte mittels der von Weber gefundenen Temperaturkoeffizienten auf eine gemeinsame Mitteltemperatur umgerechnet. k ist noch auf den Temperatursprung korrigiert.

Tabelle 1.

Meßreihe 1.

Füllung: atmosphärische Luft, kohlensäurefrei durch Kalilauge, getrocknet über Phosphorpentoxyd. Eisbad.

p	T_0	R_v	R^*	ΔT	R_i	$k^* \cdot 10^4$ $T = 7,700^\circ$	$k \cdot 10^4$
458	0,00	100,18345	20,14239	15,234	60 Milliamp. 1,24676	2,558	2,558
458	0,00	100,09763	21,48408				
342	0,00	100,17816	20,14040		60 Milliamp. 1,24637	2,553	2,554
342	0,00	100,09159	21,49237	15,346			
234	0,00	100,17481	20,14287		60 Milliamp. 1,24637	2,550	2,552
234	0,00	100,08378	21,49539	15,364			
126	0,00	100,17676	20,14496		60 Milliamp. 1,24429	2,548	2,551
126	0,00	100,07568	21,49594	15,369			
11	0,00	100,18933	20,14415		60 Milliamp. 1,24866	2,519	2,553
11	0,00	100,07584	21,49777	15,427			

Die Korrekturen für die Reihe 1 sind die folgenden:
Die Ableitung durch die Sonden ist 0,43 Promille;

$$C_1 = 0,200 \cdot 10^{-4}, \quad C_2 = 0,0155 \cdot 10^{-4};$$

fernerhin ist die Temperatur bezogen auf $7,700^\circ$ mittels des von Weber gefundenen Temperaturkoeffizienten von 0,00365. Schließlich ist der Temperatursprung berücksichtigt, und sind dabei folgende Werte zugrunde gelegt:

Nach Smoluchowski¹⁾ ist:

$$\gamma = 171 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \cdot \frac{760}{p};$$

ferner:

$$\left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_i} \right) \ln \frac{r_a}{r_i} = C = 11,8;$$

1) M. Smoluchowski, Wied. Ann. 64. S. 129. 1898.

damit schreibt sich (8):

$$k = k^* \left(1 + \frac{15,0}{p} 10^{-2} \right).$$

(p = Druck in mm Hg).

Mittels dieser Korrektur ist es möglich, die Messungen auf den Temperatursprung zu korrigieren. Die Korrektur wegen der Wandstärke des Glases ist so geringfügig, daß sie zu vernachlässigen ist.

Außer Luft wurde mit der gleichen Apparatur Wasserstoff untersucht.

Reproduzierbare Werte ergaben sich erst, als der Wasserstoff durch ein glühendes Palladiumrohr in die Versuchsanordnung eindiffundierte. Im übrigen gelten für die folgenden Meßreihen die gleichen Bemerkungen wie bei Luft.

Die Korrekturen C_1 und C_2 sind die gleichen wie bei Luft, nur ist die Ableitung durch die Sonden 0,16 Promille, der Einfluß der Dicke der Glaswand 2,2 Promille zu berücksichtigen. Die Temperatur ist mit Hilfe des Weberschen Temperaturkoeffizienten reduziert. Für den Temperatursprung sind nach Smoluchowski¹⁾ folgende Daten zugrunde gelegt:

$$\gamma_H = 127 \frac{760}{p} 10^{-6} \text{ cm},$$

woraus folgt:

$$k = k^* \left(1 + \frac{114}{p} 10^{-2} \right).$$

Tabelle 2.

Meßreihe 6.

Füllung: Wasserstoff durch Palladiumrohr. Eisbad.

p	T_0	ΔT	$k^* \cdot 10^4$	$k \cdot 10^4$
			$T = 7,150^\circ$	
15	0,00	14,499	16,56	17,82
44	0,00	14,548	17,34	17,86
119	0,00	14,236	17,64	17,81
222	0,00	14,213	17,71	17,80
301	0,00	14,359	17,77	17,84
445	0,00	14,147	17,79	17,83

Die Bedeutung der Kolonnen ist die gleiche wie bei den früheren Messungen mit Luft als Füllung.

1) M. Smoluchowski, a. a. O.

Weitere Messungen wurden mit einem zweiten Draht von etwa 0,01 cm Durchmesser angestellt (ebenfalls aus Nickel). Die Stromstärke bei der Messung mit schwachem Strom betrug 30 Milliampere. Das Brückenverhältnis war etwa 1:10. Die Konstanten sind die gleichen wie früher, außer dem Drahtdurchmesser: 0,01085 cm und dem Sondenabstand, d. h. der Drahtlänge zwischen den Sonden: 24,999 cm.

Bei Füllung des Apparates mit Luft waren die Korrekturen die folgenden: Die Ableitung durch die Sonden beträgt 0,97 Promille. Die Konstante $C_1 = 1,14 \cdot 10^{-4}$, $C_2 = 0,006 \cdot 10^{-4}$. Die Korrektur wegen des Temperatursprunges ist unter Zugrundelegung der früheren Werte:

$$k = k^* \left(1 + \frac{42,9}{p} \cdot 10^{-2} \right).$$

Die Korrektur wegen der Dicke der Glaswand ist zu vernachlässigen.

Bei der Füllung mit Wasserstoff ergaben sich folgende Korrekturen: Die Konstanten C_1 und C_2 sind die gleichen wie bei den Messungen in Luft. Die Ableitung durch die Sonden beträgt 0,36 Promille, der Einfluß der Stärke der Glaswand 1,5 Promille. Für den Temperatursprung ergibt sich als Korrektur unter der Annahme des schon früher verwendeten Wertes:

$$k = k^* \left(1 + \frac{318}{p} \cdot 10^{-2} \right).$$

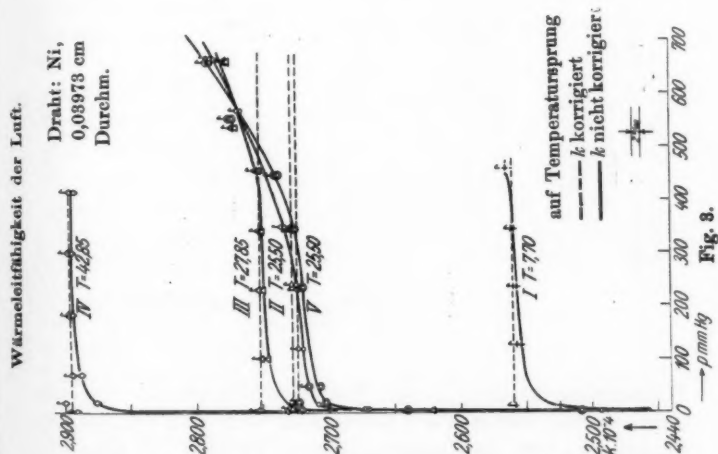
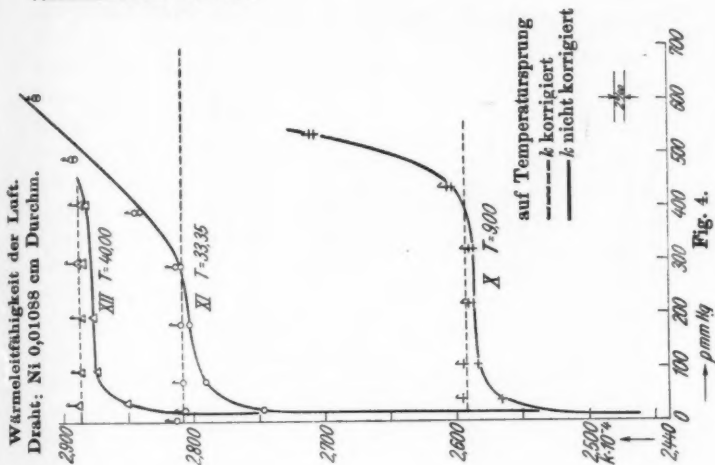
b) Übersicht über sämtliche Meßreihen.

Die Messungen sind graphisch dargestellt in den Kurven-
tafeln (Fig. 3—6).¹⁾ Aufgetragen wurden die auf gleiche Mittel-
temperatur bezogenen Einzelwerte unter Berücksichtigung aller
Korrekturen außer Temperatursprung, in Abhängigkeit von
dem Druck und der Temperatur als variablen Parametern
(Kurven ohne Fähnchen). Deutlich ist bei den Beobachtungen
mit Luft in den Gebieten höheren Druckes der Einfluß der
Konvektion zu erkennen, der eine Vergrößerung der Wärme-
leitfähigkeit vortäuscht.

Die Konvektion wird stärker mit wachsender Temperatur-

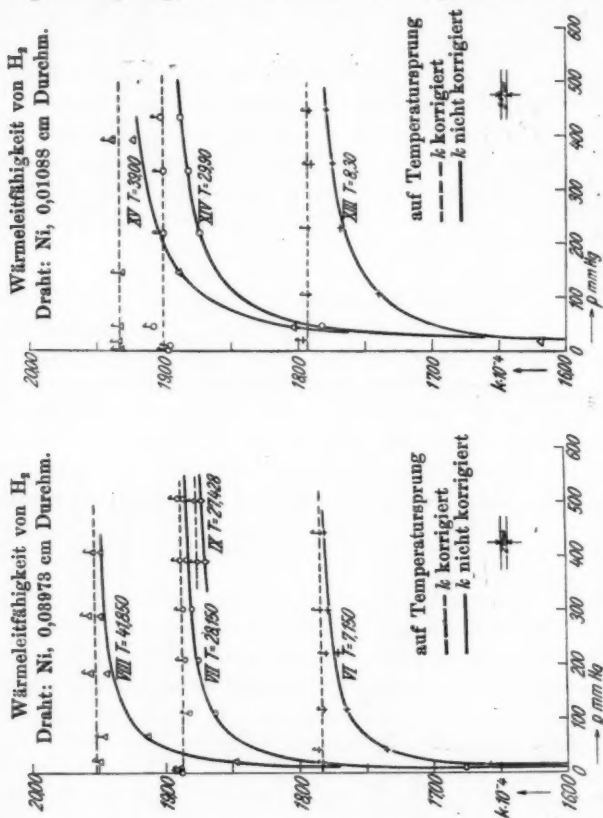
1) Anm. b. d. Korr.: Infolge eines nachträglich bemerkten Fehlers bei der Berechnung der Sondenkorrektur sind bei den Figg. 3—10 die Ordinatenmaßstäbe um einige Promille unrichtig. Die relative Lage der Kurvenpunkte und der Kurven zueinander wird dadurch nicht beeinflusst.

differenz ΔT zwischen Draht und Umgebung, daher das verschieden frühe Einsetzen des Konvektionsanstieges bei den verschiedenen Kurven.



Weiterhin bestehen die Kurven aus einem nahezu wagrechteten Stück, demjenigen Druckgebiet, bei dem die Konvektion ohne Einfluß, der Temperatursprung nur geringen Einfluß

besitzt. In den Gebieten niederen Druckes tritt dann infolge des Temperatursprunges eine Verkleinerung des Wärmeleitvermögens ein. Korrigiert man die Beobachtungen auf den Temperatursprung, so erhält man die wagrechten Linien der

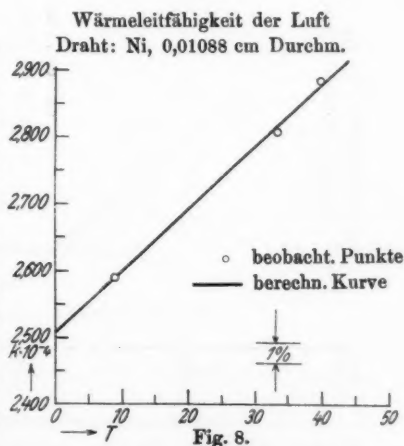
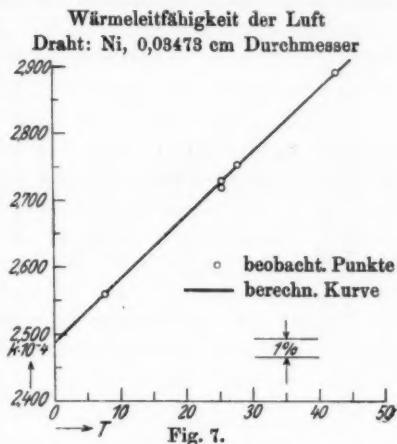


Wärmeleitfähigkeit, d. h. die Wärmeleitfähigkeit ist eine konstante Größe, wie es der Theorie nach sein muß (Kurven mit Fähnchen). Nur im Gebiete höheren Druckes, in dem sich der Einfluß der Konvektion bemerkbar macht, sind die Kurven unbrauchbar, da eine Korrektur hinsichtlich der Konvektion anzubringen unmöglich ist.

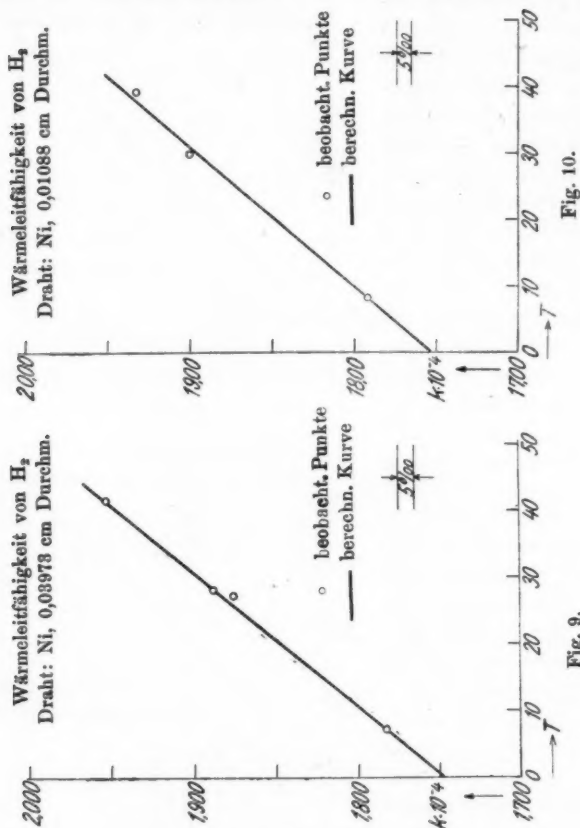
c) Genauigkeitsbetrachtung.

Die Genauigkeit der Messung hängt im wesentlichen ab von der Genauigkeit, mit der die Temperaturdifferenz ΔT bestimmt werden kann, diese ist wiederum bestimmt durch die Genauigkeit der Bestimmung der Temperaturkoeffizienten der Drähte, die auf etwa $\frac{1}{100}$ Grad genau ist. Bei einer Temperaturdifferenz ΔT von 20° entspricht dies einer Genauigkeit von $\frac{1}{3}$ Promille. Um die gleiche Genauigkeit bei der eigentlichen Messung zu erreichen, muß der Widerstand R_1 , bei dem einem ΔT von 20° eine Änderung von etwa 1,8 Ohm entspricht, auf etwa 0,00075 Ohm genau eingestellt werden. In Wirklichkeit war eine Einstellung auf etwa 0,0001 Ohm (entsprechend einer Schleifkontaktverschiebung von 0,2 mm und einem Galvanometeraus Schlag von 1 mm bei der kleinsten verwendeten Stromstärke) möglich, so daß diese Genauigkeit reichlich genügte.

Die Drahtlänge konnte auf 0,2 mm, d. h. 0,3 Promille, bestimmt werden. Ein Fehler wegen des Durchmessers des Glasrohres und Drahtes bleibt, selbst mit 5 Promille an-



genommen unter 1 Promille, da in die Rechnung der natürliche Logarithmus des Verhältnisses eingeht.¹⁾ Insgesamt ergibt sich hieraus bei Berücksichtigung der Sondenkorrektion eine Unsicherheit des Endresultates von höchstens 3 Promille.



d) Messungsergebnisse.

In den folgenden Tabellen (3—6) sind die Ergebnisse der Messungen der Wärmeleitfähigkeiten für Luft und Wasserstoff

1) Bei dem dünnen Draht, dessen Durchmesser mit dem vorhandenen Mikroskop nur auf etwa 8 Promille genau gemessen werden konnte, ist die Unsicherheit etwas größer, nämlich etwa 1,5 Promille.

zusammengestellt. In der 1. Spalte sind die Nummern der Meßreihen, in der 2. Spalte unter T die Mitteltemperaturen angegeben, auf die sämtliche Beobachtungen einer Reihe mittels des bekannten Weberschen Temperaturkoeffizienten bezogen sind, angegeben. Unter $k \cdot 10^4$ beob. sind die zu den unter T verzeichneten Mitteltemperaturen zugehörigen gefundenen Wärmeleitfähigkeiten, berechnet aus sämtlichen Werten der Kurve (korrigierte Kurven mit Fähnchen) angegeben.

In den Kurven 7—10 sind diese Mittelwerte der Wärmeleitfähigkeit als Funktionen der Temperatur aufgetragen. Wie ersichtlich, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit. Aus diesen Werten ist weiter mittels kleinsten Quadraten die Wärmeleitfähigkeit k_0 bei 0° und der Temperaturkoeffizient β berechnet. Unter $k \cdot 10^4$ ber. ist dann in den Tabellen 3—6, die rückwärts mit Hilfe des berechneten k_0 und Temperaturkoeffizienten β für dieselbe Mitteltemperatur berechnete Wärmeleitfähigkeit eingetragen.

Tabelle 3 (Figg. 3 und 7).

Draht 1. Luft.

Reihe	T	$k \cdot 10^4$ beob.	$k \cdot 10^4$ ber.
1	7,70	2,554	2,552
2	25,50	2,730	2,724
3	27,85	2,744	2,747
4	42,85	2,895	2,891
5	25,50	2,721	2,724

$$k_0 = 2,477 \cdot 10^{-4} \pm 0,005 \cdot 10^{-4} \text{ watt/cm grad.}$$

$$\beta = 0,00390.$$

Tabelle 4 (Figg. 5 und 9).

Draht 1. Wasserstoff.

Reihe	T	$k \cdot 10^4$ beob.	$k \cdot 10^4$ ber.
6	7,15	17,83	17,86
7	28,15	18,86	18,85
8	41,85	19,51	19,48
9	27,43	18,75	18,81

$$k_0 = 17,52 \cdot 10^{-4} \pm 0,05 \cdot 10^{-4} \text{ watt/cm grad.}$$

$$\beta = 0,00267.$$

Tabelle 5 (Figg. 4 und 8).
Draht 2. Luft.

Reihe	T	$k \cdot 10^4$ beob.	$k \cdot 10^4$ ber.
10	9,00	2,536	2,535
11	33,35	2,775	2,775
12	40,00	2,840	2,839

$$k_0 = 2,447 \cdot 10^{-4} \pm 0,002 \cdot 10^{-4} \text{ watt/cm grad.}$$

$$\beta = 0,00400.$$

Tabelle 6 (Figg. 6 und 10).
Draht 2. Wasserstoff.

Reihe	T	$k \cdot 10^4$ beob.	$k \cdot 10^4$ ber.
13	8,30	17,88	17,91
14	29,90	18,98	18,91
15	39,00	19,28	19,33

$$k_0 = 17,52 \cdot 10^{-4} \pm 0,07 \cdot 10^{-4} \text{ watt/cm grad.}$$

$$\beta = 0,00265.$$

e) Diskussion der Ergebnisse.

Ein Vergleich der gefundenen Werte der Wärmeleitfähigkeiten der Luft bei dem dicken Draht 1 und dem dünnen Draht 2 zeigt, daß die Drahtstärke auf die gemessene Wärmeleitfähigkeit einen zwar sehr geringen, aber bei Luft merklich über die Meßfehler hinausgehenden Einfluß von etwa 1% hat. Vergleicht man die Ergebnisse mit den Weber'schen Werten, so findet man bei Wasserstoff gute Übereinstimmung, während sich bei der Wärmeleitfähigkeit der Luft eine größere Differenz von einigen Prozent ergibt. Beide Unterschiede bedürfen noch der Aufklärung. Sie weisen vielleicht darauf hin, daß die Störungen durch Konvektion bei dieser Methode sich doch nicht ganz restlos vermeiden lassen, wenn auch der Verlauf der Kurven Fig. 3—6 gegen diese Möglichkeit zu sprechen scheint.

Fernerhin wurden die von Smoluchowski gefundenen Temperatursprungkoeffizienten bestätigt, da mittels derselben die Beobachtungen reduziert werden konnten. Die von Weber gefundenen Temperatursprungkoeffizienten dagegen ergaben sich als eine Kleinigkeit zu groß. Im folgenden stelle ich die von Weber und mir gemessenen Werte der Wärmeleitfähigkeiten und ihrer Temperaturkoeffizienten gegenüber.

Luft (kohlenstofffrei):

	Dicker Draht	dünner Draht
Weber	$2,379 \cdot 10^{-4}$	—
Schneider . . .	$2,477 \cdot 10^{-4}$	$2,447 \cdot 10^{-4}$

Wasserstoff:

Weber	$17,44 \cdot 10^{-4}$	—
Schneider . . .	$17,52 \cdot 10^{-4}$	$17,52 \cdot 10^{-4}$

Für die Temperaturkoeffizienten wurde gefunden:

Luft (kohlenstofffrei):

	Dicker Draht	dünner Draht
Weber	0,00365	—
Schneider . . .	0,00390	0,00400

Wasserstoff:

Weber	0,00280	—
Schneider . . .	0,00267	0,00265

VI. Zusammenfassung.

1. Nach der Schleiermacherschen bzw. Weberschen Methode wurde die Wärmeleitfähigkeit von Luft und Wasserstoff und ihre Temperaturkoeffizienten bestimmt. Die Methode wurde durch Anwendung dünner Sonden verfeinert.

2. Die Beobachtungen und Messungen wurden derart vorgenommen, daß der Druck des Gases, die Temperaturdifferenzen zwischen Draht und Umgebung und die Umgebungstemperatur selbst variiert wurden.

3. Der Drahtdurchmesser wurde variiert, um einen etwaigen Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit festzustellen; der gefundene Einfluß war bei Wasserstoff Null, bei Luft etwa 1 Proz.

4. Die von Weber gefundene Wärmeleitfähigkeit für Wasserstoff und sein Temperaturkoeffizient wurde bestätigt. Die Wärmeleitfähigkeit der Luft und der Temperaturkoeffizient wurden etwas größer (etwa 4 Proz.) gefunden als die von Weber ermittelten Werte.

Die vorliegende Arbeit ist am physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt worden. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimrat Prof. Dr. M. Wien für sein freundliches Interesse an der Arbeit, sowie Herrn Prof. Dr. Busch für die Anregung zu dieser Aufgabe und seine dauernde freundliche Unterstützung und Förderung derselben herzlichst zu danken.

(Eingegangen 23. Dezember 1925.)

**2. Lichtzerstreuung infolge der molekularen
Rauhigkeit der Trennungsfläche zweier
durchsichtiger Medien¹⁾;
von Richard Gans.**

Vor kurzem habe ich die Lichtzerstreuung an der molekular rauhen Oberfläche einer vollkommen reflektierenden Flüssigkeit behandelt.²⁾ Jetzt soll das gleiche, aber mathematisch wesentlich schwierigere Problem für die Grenzfläche zweier beliebiger Medien gelöst werden. Nehmen wir die optischen Dielektrizitätskonstanten speziell als reelle Größen an, so handelt es sich um durchsichtige Körper. Lassen wir die Dielektrizitätskonstante des einen Mediums unendlich groß werden, so wird dieses Medium vollkommen reflektierend, wir kommen damit also auf das früher behandelte Problem zurück, welches als Spezialfall unserer jetzigen Aufgabe erscheint.

§ 1. Formulierung des optischen Problems.

Die Grenzfläche der beiden Medien sei gegeben durch

$$(1) \quad z = \zeta,$$

wo sowohl $\zeta = \zeta(x, y)$ im Vergleich zur Wellenlänge, als auch $\partial \zeta / \partial x$ und $\partial \zeta / \partial y$ so klein seien, daß die Quadrate und Produkte dieser Größen vernachlässigt werden können.

In einem Punkte der rauhen Oberfläche (1) konstruieren wir die Tangentialebene, welche die x, z -Ebene in der Geraden s , die y, z -Ebene in der Geraden t schneiden möge, während die nach der Seite der positiven z gerichtete Normale n heiße. Dann gilt für die Richtungscosinus das Schema

1) Ein Teil dieser Arbeit bildet die Doktordissertation des Herrn A. de Cesare in La Plata.

2) R. Gans, Ann. Phys. 74. S. 231. 1924.

$$(2) \quad \begin{array}{c|ccc} & x & y & z \\ \hline s & 1 & 0 & \partial \zeta / \partial x \\ t & 0 & 1 & \partial \zeta / \partial y \\ n & -\frac{\partial \zeta}{\partial x} & -\frac{\partial \zeta}{\partial y} & 1 \end{array}$$

Nun lassen wir eine ebene Welle auf die Grenzfläche fallen. Diese wird zum Teil regulär, zum Teil wegen der Rauigkeit diffus reflektiert und gebrochen.

Die Komponenten des elektromagnetischen Feldes $\mathfrak{E}, \mathfrak{H}$ drücken sich nach (2) folgendermaßen aus.

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \mathfrak{E}_s = \mathfrak{E}_x + \mathfrak{E}_z \frac{\partial \zeta}{\partial x}; & \mathfrak{H}_s = \mathfrak{H}_x + \mathfrak{H}_z \frac{\partial \zeta}{\partial x} \\ \mathfrak{E}_t = \mathfrak{E}_y + \mathfrak{E}_z \frac{\partial \zeta}{\partial y}; & \mathfrak{H}_t = \mathfrak{H}_y + \mathfrak{H}_z \frac{\partial \zeta}{\partial y}. \end{array} \right.$$

Nun zerlegen wir das Gesamtfeld in zwei Summanden

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{E} = \mathfrak{E}_1 + \mathfrak{E}_2 \\ \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_1 + \mathfrak{H}_2 \end{array} \right.$$

derart, daß $\mathfrak{E}_1, \mathfrak{H}_1$ das elektromagnetische Feld bedeutet, wenn die Grenzfläche der beiden Medien eben wäre (d. h. $z = \zeta = 0$), und $\mathfrak{E}_2, \mathfrak{H}_2$ das durch die Rauigkeit hervorgerufene Störungsfeld darstellt.

$\mathfrak{E}_1, \mathfrak{H}_1$ berechnet sich aus den Elementen der elektromagnetischen Lichttheorie und ist als bekannt anzusehen.

Wir nennen das Feld $\mathfrak{E}_1, \mathfrak{H}_1$ für $z > 0$ einfach $\mathfrak{E}_1, \mathfrak{H}_1$, dagegen für $z < 0$ $\mathfrak{E}_1', \mathfrak{H}_1'$. Damit $\mathfrak{E}_1, \mathfrak{H}_1$ und $\mathfrak{E}_1', \mathfrak{H}_1'$ für $z = 0$ einen Sinn haben, sollen für $\zeta > 0$ $\mathfrak{E}_1', \mathfrak{H}_1'$ und für $\zeta < 0$ $\mathfrak{E}_1, \mathfrak{H}_1$ die analytischen Fortsetzungen der betreffenden Funktionen bedeuten. Dann sind die Grenzbedingungen für $z = \zeta$ nach (3)

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{E}_{1x} + \mathfrak{E}_{2x} + \mathfrak{E}_{1z} \frac{\partial \zeta}{\partial x} = \mathfrak{E}'_{1x} + \mathfrak{E}'_{2x} + \mathfrak{E}'_{1z} \frac{\partial \zeta}{\partial x} \\ \mathfrak{E}_{1y} + \mathfrak{E}_{2y} + \mathfrak{E}_{1z} \frac{\partial \zeta}{\partial y} = \mathfrak{E}'_{1y} + \mathfrak{E}'_{2y} + \mathfrak{E}'_{1z} \frac{\partial \zeta}{\partial y} \\ \mathfrak{H}_{1x} + \mathfrak{H}_{2x} + \mathfrak{H}_{1z} \frac{\partial \zeta}{\partial y} = \mathfrak{H}'_{1x} + \mathfrak{H}'_{2x} + \mathfrak{H}'_{1z} \frac{\partial \zeta}{\partial x} \\ \mathfrak{H}_{1y} + \mathfrak{H}_{2y} + \mathfrak{H}_{1z} \frac{\partial \zeta}{\partial y} = \mathfrak{H}'_{1y} + \mathfrak{H}'_{2y} + \mathfrak{H}'_{1z} \frac{\partial \zeta}{\partial y}. \end{array} \right.$$

Hier ist bereits berücksichtigt, daß \mathfrak{E}_z , \mathfrak{H}_z , \mathfrak{E}_z' , \mathfrak{H}_z' unendlich klein sind, so daß ihre Produkte mit $\partial \zeta / \partial x$ und $\partial \zeta / \partial y$ vernachlässigt werden können.

Entwickelt man diese für $z = \zeta$ gültigen Größen nach der Taylorschen Reihe und behält nur die erste Potenz von ζ bei, so gilt für $z = 0$, wenn man bedenkt, daß dort

$$\mathfrak{E}_{1x} = \mathfrak{E}'_{1x}; \mathfrak{E}_{1y} = \mathfrak{E}'_{1y}; \mathfrak{H}_{1x} = \mathfrak{H}'_{1x}; \mathfrak{H}_{1y} = \mathfrak{H}'_{1y},$$

$$(6) \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{E}_{1x}}{\partial z} \zeta + \mathfrak{E}_{2x} + \mathfrak{E}_{1z} \frac{\partial \zeta}{\partial x} &= \frac{\partial \mathfrak{E}'_{1x}}{\partial z} \zeta + \mathfrak{E}'_{2x} + \mathfrak{E}'_{1z} \frac{\partial \zeta}{\partial x} \\ \frac{\partial \mathfrak{E}_{1y}}{\partial x} \zeta + \mathfrak{E}_{2y} + \mathfrak{E}_{1z} \frac{\partial \zeta}{\partial y} &= \frac{\partial \mathfrak{E}'_{1y}}{\partial x} \zeta + \mathfrak{E}'_{2y} + \mathfrak{E}'_{1z} \frac{\partial \zeta}{\partial y} \\ \frac{\partial \mathfrak{H}_{1x}}{\partial z} \zeta + \mathfrak{H}_{2x} + \mathfrak{H}_{1z} \frac{\partial \zeta}{\partial x} &= \frac{\partial \mathfrak{H}'_{1x}}{\partial z} \zeta + \mathfrak{H}'_{2x} + \mathfrak{H}'_{1z} \frac{\partial \zeta}{\partial x} \\ \frac{\partial \mathfrak{H}_{1y}}{\partial x} \zeta + \mathfrak{H}_{2y} + \mathfrak{H}_{1z} \frac{\partial \zeta}{\partial y} &= \frac{\partial \mathfrak{H}'_{1y}}{\partial x} \zeta + \mathfrak{H}'_{2y} + \mathfrak{H}'_{1z} \frac{\partial \zeta}{\partial y} \end{aligned} \right.$$

Diese Gleichungen geben die Unstetigkeiten von \mathfrak{E}_{2x} , \mathfrak{E}_{2y} , \mathfrak{H}_{2x} , \mathfrak{H}_{2y} für $z = 0$. Wir formen sie folgendermaßen um.

Nach den Maxwellschen Gleichungen ist

$$\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial x} = \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial x} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial t},$$

also

$$\frac{\partial \mathfrak{E}_{1x}}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{E}'_{1x}}{\partial z} = \frac{\partial \mathfrak{E}_{1x}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{E}'_{1x}}{\partial x} - \frac{1}{c} \left(\frac{\partial \mathfrak{H}_{1y}}{\partial t} - \frac{\partial \mathfrak{H}'_{1y}}{\partial t} \right);$$

und da für $z = 0$:

$$\varepsilon' \mathfrak{E}'_{1x} = \varepsilon \mathfrak{E}_{1x}; \mathfrak{H}'_{1y} = \mathfrak{H}_{1y},$$

so wird

$$\left| \frac{\partial \mathfrak{E}_{1x}}{\partial z} \right|_+^+ = \frac{\varepsilon' - \varepsilon}{\varepsilon'} \left| \frac{\partial \mathfrak{E}_{1x}}{\partial z} \right|_+^+.$$

Hier bedeutet $\left| \frac{\partial \mathfrak{E}_{1x}}{\partial z} \right|_+^+$ die Unstetigkeit von $\frac{\partial \mathfrak{E}_{1x}}{\partial z}$ für $z = 0$ und $\left| \frac{\partial \mathfrak{E}_{1x}}{\partial x} \right|_+^+$ den Wert von $\frac{\partial \mathfrak{E}_{1x}}{\partial x}$ am oberen (positiven) Rande. Analog lassen sich die übrigen Unstetigkeiten in den Gleichungen (6) ausdrücken, und man erhält

$$(7) \left\{ \begin{aligned} |\mathfrak{E}_x|_-^+ &= \frac{s-s'}{s'} \left| \frac{\partial \mathfrak{E}_{1x}}{\partial x} \right|^+ \cdot \zeta + \frac{s-s'}{s'} |\mathfrak{E}_{1x}|^+ \frac{\partial \zeta}{\partial x} \\ &= \frac{s-s'}{s'} \frac{\partial}{\partial x} (\mathfrak{E}_{1x}^+ \cdot \zeta) = g_1(x, y) \\ |\mathfrak{E}_y|_-^+ &= \frac{s-s'}{s'} \left| \frac{\partial \mathfrak{E}_{1y}}{\partial y} \right|^+ \cdot \zeta + \frac{s-s'}{s'} |\mathfrak{E}_{1y}|^+ \frac{\partial \zeta}{\partial y} \\ &= \frac{s-s'}{s'} \frac{\partial}{\partial y} (\mathfrak{E}_{1y}^+ \cdot \zeta) = g_2(x, y) \\ |\mathfrak{H}_x|_-^+ &= -\frac{s-s'}{c} \left| \frac{\partial \mathfrak{E}_{1y}}{\partial t} \right|^+ \cdot \zeta = \\ &\quad -\sqrt{\varepsilon} \frac{s-s'}{s} i k |\mathfrak{E}_{1y}|^+ \cdot \zeta = \sqrt{\varepsilon} g_3(x, y) \\ |\mathfrak{H}_y|_-^+ &= +\frac{s-s'}{c} \left| \frac{\partial \mathfrak{E}_{1x}}{\partial t} \right|^+ \cdot \zeta = \\ &\quad +\sqrt{\varepsilon} \frac{s-s'}{s} i k |\mathfrak{E}_{1x}|^+ \cdot \zeta = \sqrt{\varepsilon} g_4(x, y). \end{aligned} \right.$$

Hier ist

$$k = \frac{\omega}{v} = \frac{\omega \sqrt{\varepsilon}}{c},$$

wo ω die zyklische Frequenz bedeutet.

Unterdrücken wir den Index 2, so gehorcht das Störungsfeld also den Bedingungen

$$(8) \left\{ \begin{aligned} \text{für } z > 0: c \operatorname{rot} \mathfrak{H} &= \varepsilon \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}; & -c \operatorname{rot} \mathfrak{E} &= \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} \\ \text{für } z < 0: c \operatorname{rot} \mathfrak{H} &= \varepsilon' \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}; & -c \operatorname{rot} \mathfrak{E} &= \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} \end{aligned} \right.$$

$$(9) \left\{ \begin{aligned} \text{für } z = 0: |\mathfrak{E}_x|_-^+ &= g_1(x, y); & |\mathfrak{H}_x|_-^+ &= \sqrt{\varepsilon} g_3(x, y) \\ & |\mathfrak{E}_y|_-^+ &= g_2(x, y); & |\mathfrak{H}_y|_-^+ &= \sqrt{\varepsilon} g_4(x, y), \end{aligned} \right.$$

wo die g die folgenden bekannten Funktionen von x und y sind.

$$(10) \left\{ \begin{aligned} g_1 &= \frac{s-s'}{s'} \frac{\partial}{\partial x} (\mathfrak{E}_{1x}^+ \cdot \zeta); & g_3 &= -\frac{s-s'}{s} i k (\mathfrak{E}_{1y}^+ \cdot \zeta) \\ g_2 &= \frac{s-s'}{s'} \frac{\partial}{\partial y} (\mathfrak{E}_{1y}^+ \cdot \zeta); & g_4 &= +\frac{s-s'}{s} i k (\mathfrak{E}_{1x}^+ \cdot \zeta). \end{aligned} \right.$$

§ 2. Eindeutigkeitsbeweis.

Den Eindeutigkeitsbeweis führen wir, wie in der früheren Veröffentlichung¹⁾, indem wir beiden Medien eine, wenn auch

1) R. Gans, a. a. O. S. 234.

sehr geringe, Absorption (d. h. elektrische Leitfähigkeit κ) zu schreiben. Wir nehmen also zwei verschiedene periodische Lösungen der Gleichungen (8) und (9) an, die im Unendlichen stärker als $1/r$ verschwinden und deren Differenzfeld wir mit e, h bezeichnen. Dann gilt

für $z > 0$:

$$(11) \quad \begin{cases} c \operatorname{rot} h = \varepsilon \frac{\partial e}{\partial t} + 4\pi \kappa e \\ -c \operatorname{rot} e = \frac{\partial h}{\partial t}, \end{cases}$$

für $z < 0$:

$$(12) \quad \begin{cases} c \operatorname{rot} h = \varepsilon' \frac{\partial e}{\partial t} + 4\pi \kappa' e \\ -c \operatorname{rot} e = \frac{\partial h}{\partial t}, \end{cases}$$

für $z = 0$:

$$(13) \quad |e_x|_+^+ = |e_y|_+^+ = |h_x|_+^+ = |h_y|_+^+ = 0.$$

Der Energiesatz liefert

$$(14) \quad \frac{\partial W}{\partial t} + \kappa \int_+ e^2 d\tau + \kappa' \int_- e^2 d\tau = \int_s d\sigma.$$

Hier bedeutet W die dem Differenzfeld entsprechende elektromagnetische Energie, die beiden Raumintegrale links erstrecken sich über den positiven bzw. negativen Halbraum, das Oberflächenintegral rechts über eine unendlich große Kugel sowie über die beiden Ränder der Ebene $z = 0$. Dieses letzte Integral ist also

$$\iint dx dy \{ (e_y^- h_z^- - e_z^- h_y^-) - (e_y^+ h_z^+ - e_z^+ h_y^+) \}.$$

Die rechte Seite verschwindet also wegen des Verhaltens im Unendlichen und wegen der Bedingungen (13), somit gelten die Schlüsse der vorigen Arbeit, d. h. $\mathfrak{E}, \mathfrak{H}$ sind durch (8) und (9) eindeutig bestimmt.

§ 3. Die Integration.

Wir behandeln zunächst das speziellere Problem, daß die Unstetigkeiten für $z = 0$ die Werte haben

$$(15) \quad \begin{cases} |\mathfrak{E}_x|_+^+ = g_1(\lambda, \mu) e^{-ik(ax+\beta y)}; & |\mathfrak{H}_x|_+^+ = \sqrt{\varepsilon} g_3(\lambda, \mu) e^{-ik(ax+\beta y)}; \\ |\mathfrak{E}_y|_+^+ = g_2(\lambda, \mu) e^{-ik(ax+\beta y)}; & |\mathfrak{H}_y|_+^+ = \sqrt{\varepsilon} g_4(\lambda, \mu) e^{-ik(ax+\beta y)}. \end{cases}$$

Hier sind die g von x und y unabhängig und nur von zwei als konstant zu betrachtenden Parametern λ und μ abhängig. Die Abhängigkeit von x und y in (15) ist also wesentlich einfacher als die ganz allgemeine in (9) bzw. (10).

Setzen wir

$$(16) \quad \alpha = \sin \vartheta \cos \varphi; \quad \beta = \sin \vartheta \sin \varphi; \quad \gamma = \cos \vartheta,$$

so daß also

$$(16') \quad \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$$

ist, und führen wir eine Koordinatentransformation durch das Schema¹⁾ ein

$$(17) \quad \begin{array}{c|ccc} & x & y & z \\ \hline \xi & \sin \varphi & -\cos \varphi & 0 \\ \eta & \cos \vartheta \cos \varphi & \cos \vartheta \sin \varphi & -\sin \vartheta \\ \zeta & \sin \vartheta \cos \varphi & \sin \vartheta \sin \varphi & \cos \vartheta \end{array},$$

so sind folgende ebene linear polarisierte Wellen partikuläre Lösungen der Maxwell'schen Gleichungen (8) im ersten Medium

$$(18) \quad \begin{cases} \mathfrak{E}_z = a e^{-ik\zeta}, & \mathfrak{H}_z = -b \sqrt{\varepsilon} e^{-ik\zeta}, \\ \mathfrak{E}_\eta = b e^{-ik\zeta}, & \mathfrak{H}_\eta = a \sqrt{\varepsilon} e^{-ik\zeta}, \\ \mathfrak{E}_\zeta = 0, & \mathfrak{H}_\zeta = 0, \end{cases}$$

die sich mittels des Schemas (17) schreiben

$$z > 0: \quad \begin{cases} \mathfrak{E}_x = (a \sin \varphi + b \cos \vartheta \cos \varphi) e^{-ik(ax + \beta y + \gamma z)}, \\ \mathfrak{E}_y = (-a \cos \varphi + b \cos \vartheta \sin \varphi) e^{-ik(ax + \beta y + \gamma z)}, \\ \mathfrak{H}_x = \sqrt{\varepsilon} (a \cos \vartheta \cos \varphi - b \sin \varphi) e^{-ik(ax + \beta y + \gamma z)}, \\ \mathfrak{H}_y = \sqrt{\varepsilon} (a \cos \vartheta \sin \varphi + b \cos \varphi) e^{-ik(ax + \beta y + \gamma z)}. \end{cases} \quad (19)$$

Ganz analog genügen den Gleichungen (8)

$$z < 0: \quad \begin{cases} \mathfrak{E}'_x = (a' \sin \varphi - b' \cos \vartheta \cos \varphi) e^{-ik'(a'x + \beta'y - \gamma'z)}, \\ \mathfrak{E}'_y = (-a' \cos \varphi - b' \cos \vartheta \sin \varphi) e^{-ik'(a'x + \beta'y - \gamma'z)}, \\ \mathfrak{H}'_x = \sqrt{\varepsilon'} (-a' \cos \vartheta \cos \varphi - b' \sin \varphi) e^{-ik'(a'x + \beta'y - \gamma'z)}, \\ \mathfrak{H}'_y = \sqrt{\varepsilon'} (-a' \cos \vartheta \sin \varphi + b' \cos \varphi) e^{-ik'(a'x + \beta'y - \gamma'z)}. \end{cases} \quad (20)$$

Hier ist

$$\alpha' = \sin \vartheta' \cos \varphi; \quad \beta' = \sin \vartheta' \sin \varphi; \quad \gamma' = \cos \vartheta',$$

1) Man wird die Koordinate ζ nicht mit der durch Gleichung (1) eingeführten x -Koordinate der rauen Grenzfläche verwechseln.

und damit die Grenzbedingungen (15) befriedigt werden können, muß

$$(21) \quad \alpha k = \alpha' k'; \quad \beta k = \beta' k'$$

sein. Das haben wir in (20) schon zum Teil dadurch berücksichtigt, daß wir $\varphi' = \varphi$ gesetzt haben.

Die Grenzbedingungen (15) ergeben, wenn wir den relativen Brechungsexponenten n des zweiten Mediums bezüglich des ersten durch

$$(21') \quad n = \sqrt{\frac{\epsilon'}{\epsilon}}$$

einführen,

$$(22) \quad \begin{cases} a = \frac{g_3 \cos \varphi + g_4 \sin \varphi + n \cos \vartheta' (g_1 \sin \varphi - g_2 \cos \varphi)}{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'} , \\ a' = \frac{g_3 \cos \varphi + g_4 \sin \varphi - \cos \vartheta (g_1 \sin \varphi - g_2 \cos \varphi)}{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'} , \\ b = \frac{n (g_1 \cos \varphi + g_2 \sin \varphi) - \cos \vartheta' (g_3 \sin \varphi - g_4 \cos \varphi)}{n \cos \vartheta + \cos \vartheta'} , \\ b' = \frac{g_1 \cos \varphi + g_2 \sin \varphi + \cos \vartheta (g_3 \sin \varphi - g_4 \cos \varphi)}{n \cos \vartheta + \cos \vartheta'} . \end{cases}$$

Wir bemerken noch, daß die Gleichungen (19), (20) und (22) auch dann den Maxwell'schen Gleichungen und den Grenzbedingungen (15) genügen, wenn ϑ und ϑ' komplexe Werte haben, was später von Interesse sein wird.

Jetzt kehren wir zu unserm eigentlichen Problem, d. h. zu den Grenzbedingungen (9) zurück. Wir entwickeln $g_i(x, y)$ nach dem Fourierschen Theorem und erhalten

$$g_i(x, y) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha d\beta e^{-i(\alpha x + \beta y)} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g_i(\lambda, \mu) e^{i(\alpha \lambda + \beta \mu)} d\lambda d\mu .$$

Führen wir anstatt α und β die neuen Variablen $k\alpha$ und $k\beta$ ein, so wird

$$(23) \quad \begin{cases} g_i(x, y) = \frac{k^2}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha d\beta e^{-ik(\alpha x + \beta y)} \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g_i(\lambda, \mu) e^{ik(\alpha \lambda + \beta \mu)} d\lambda d\mu \quad (i = 1, 2, 3, 4). \end{cases}$$

Definieren wir nun die Größen

$$(24) \quad G_i = \frac{k^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g_i(\lambda, \mu) e^{ik(\alpha\lambda + \beta\mu)} d\lambda d\mu \quad (i = 1, 2, 3, 4)$$

und dementsprechend

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} A &= \frac{k^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} a e^{ik(\alpha\lambda + \beta\mu)} d\lambda d\mu, \\ A' &= \frac{k^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} a' e^{ik(\alpha\lambda + \beta\mu)} d\lambda d\mu, \\ B &= \frac{k^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} b e^{ik(\alpha\lambda + \beta\mu)} d\lambda d\mu, \\ B' &= \frac{k^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} b' e^{ik(\alpha\lambda + \beta\mu)} d\lambda d\mu, \end{aligned} \right.$$

so daß nach (22) wird

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} A &= \frac{G_3 \cos \varphi + G_4 \sin \varphi + n \cos \vartheta' (G_1 \sin \varphi - G_2 \cos \varphi)}{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'}, \\ A' &= \frac{G_3 \cos \varphi + G_4 \sin \varphi - \cos \vartheta (G_1 \sin \varphi - G_2 \cos \varphi)}{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'}, \\ B &= \frac{n (G_1 \cos \varphi + G_2 \sin \varphi) - \cos \vartheta' (G_3 \sin \varphi - G_4 \cos \varphi)}{n \cos \vartheta + \cos \vartheta'}, \\ B' &= \frac{G_1 \cos \varphi + G_2 \sin \varphi + \cos \vartheta (G_3 \sin \varphi - G_4 \cos \varphi)}{n \cos \vartheta + \cos \vartheta'}, \end{aligned} \right.$$

so ergibt die Methode der partikularen Integrale, daß nach (19) und (20)

$$(27) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{E}_z &= (A \sin \varphi + B \cos \vartheta \cos \varphi) e^{-ik(\alpha x + \beta y + \gamma z)} \text{ usw.} \\ \mathfrak{E}_z' &= (A' \sin \varphi - B' \cos \vartheta' \cos \varphi) e^{-ik(\alpha' x + \beta' y - \gamma' z)} \text{ usw.} \end{aligned} \right.$$

Lösungen der Maxwellschen Gleichungen in den beiden Medien sind, die den Grenzbedingungen genügen

$$\text{für } z = 0: \quad |\mathfrak{E}_z|_+^+ = G_1 e^{-ik(\alpha x + \beta y)} \text{ usw.}$$

Vergleichen wir diese mit den eigentlichen Grenzbedingungen (23), so folgt aus (27), wiederum auf Grund der Methode der partikularen Integrale, daß

$$\begin{aligned}
 (28) \quad z > 0: \quad & \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{E}_x &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}_1 e^{-ik(\alpha x + \beta y + \gamma z)} \frac{d\alpha d\beta}{\gamma}, \\ \mathfrak{E}_y &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}_2 e^{-ik(\alpha x + \beta y + \gamma z)} \frac{d\alpha d\beta}{\gamma}, \\ \mathfrak{E}_z &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}_3 e^{-ik(\alpha x + \beta y + \gamma z)} \frac{d\alpha d\beta}{\gamma}, \end{aligned} \right. \\
 (28') \quad z < 0: \quad & \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{E}'_x &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}'_1 e^{-ik'(\alpha' x + \beta' y - \gamma' z)} \frac{d\alpha d\beta}{\gamma'}, \\ \mathfrak{E}'_y &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}'_2 e^{-ik'(\alpha' x + \beta' y - \gamma' z)} \frac{d\alpha d\beta}{\gamma'}, \\ \mathfrak{E}'_z &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}'_3 e^{-ik'(\alpha' x + \beta' y - \gamma' z)} \frac{d\alpha d\beta}{\gamma'}. \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

die von uns gesuchten Feldstärken sind, wo zur Abkürzung gesetzt ist

$$(29) \quad \left\{ \begin{aligned} A \sin \varphi + B \cos \vartheta \cos \varphi &= \frac{\mathfrak{f}_1}{\gamma}; \\ -A \cos \varphi + B \cos \vartheta \sin \varphi &= \frac{\mathfrak{f}_2}{\gamma}; \\ A' \sin \varphi - B' \cos \vartheta' \cos \varphi &= \frac{\mathfrak{f}'_1}{\gamma'}; \\ -A' \cos \varphi - B' \cos \vartheta' \sin \varphi &= \frac{\mathfrak{f}'_2}{\gamma'}; \end{aligned} \right.$$

\mathfrak{E}_z folgt aus der Gleichung $\operatorname{div} \mathfrak{E} = 0$ und die magnetische Feldstärke aus

$$-c \operatorname{rot} \mathfrak{E} = \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}$$

oder

$$\mathfrak{H} = \frac{i\sqrt{s}}{k} \operatorname{rot} \mathfrak{E} \quad \text{und} \quad \mathfrak{H}' = \frac{i\sqrt{s'}}{k'} \operatorname{rot} \mathfrak{E}'.$$

\mathfrak{f}_3 ist also nicht unabhängig von \mathfrak{f}_1 und \mathfrak{f}_2 , sondern aus $\operatorname{div} \mathfrak{E} = 0$ und (28) ergibt sich

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} \alpha \mathfrak{f}_1 + \beta \mathfrak{f}_2 + \gamma \mathfrak{f}_3 &= 0, \\ \alpha' \mathfrak{f}'_1 + \beta' \mathfrak{f}'_2 - \gamma' \mathfrak{f}'_3 &= 0. \end{aligned} \right.$$

Nach (21) und (21') kann man (28') auch in der Form schreiben

$$(28'') \quad \mathfrak{E}_x' = \frac{n^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_1' e^{-ik'(\alpha'x + \beta'y - \gamma'z)} \frac{d\alpha' d\beta'}{\gamma'} \text{ usw.}$$

Da α und β von $-\infty$ bis $+\infty$ laufen, kann ϑ sich nach (16) nicht auf reelle Werte beschränken, sondern es muß etwa in der komplexen ϑ -Ebene zuerst auf der reellen Achse von 0 bis $\pi/2$ und dann weiter auf einer Parallelen zur imaginären Achse ins Unendliche (vgl. Fig. 1) laufen¹⁾, denn

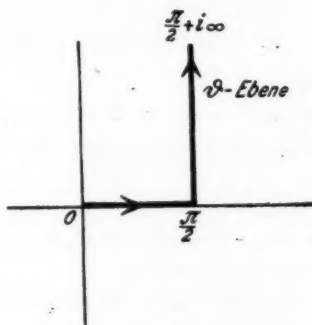


Fig. 1.

dann läuft $\sin \vartheta$ zuerst von 0 bis 1 und dann weiter von 1 bis ∞ , somit α und β von $-\infty$ bis $+\infty$, wenn ϑ von 0 bis 2π läuft. Ferner ist $\cos \vartheta$ zuerst reell (für $0 \leq \vartheta \leq \frac{\pi}{2}$), und nachher ist $-ik \cos \vartheta$ reell und negativ, d. h. die Feldstärken werden für $z = +\infty$ nicht unendlich groß.

ϑ' ist so definiert, daß

$$n \sin \vartheta' = \sin \vartheta; \quad n \cos \vartheta' = \sqrt{n^2 - 1 + \cos^2 \vartheta}$$

ist, und zwar muß für $\vartheta = \infty$ die Wurzel $\sim \cos \vartheta$ sein, damit die Feldstärken für $z = -\infty$ nicht unendlich groß werden.

1) Vgl. H. Weyl, Ann. d. Phys. 60. S. 481. 1919.

§ 4. Das Weylsche Integral $J = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int e^{-ik(ax+\beta y+\gamma z)} \frac{d\alpha d\beta}{\gamma}$.

Die Feldstärken im ersten Medium haben nach (28) die Form

$$(31) \quad J = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int e^{-ik(ax+\beta y+\gamma z)} \frac{d\alpha d\beta}{\gamma}.$$

In diesem Integral, das sich nach (16) auch

$$(32) \quad \left\{ \begin{aligned} J &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int e^{-ik(ax+\beta y+\gamma z)} \frac{\partial(\alpha, \beta)}{\partial(\vartheta, \varphi)} d\vartheta d\varphi \\ &= \frac{1}{2\pi} \iint e^{-ik(ax+\dots)} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \end{aligned} \right.$$

schreibt, setzen wir

$$x = r \sin \vartheta_0 \cos \varphi_0; \quad y = r \sin \vartheta_0 \sin \varphi_0; \quad z = r \cos \vartheta_0$$

und führen durch folgende Gleichungen die neuen Variablen α_1, β_1 ein

$$\alpha = (\alpha_1 \cos \vartheta_0 + \gamma_1 \sin \vartheta_0) \cos \varphi_0 - \beta_1 \sin \varphi_0,$$

$$\beta = (\alpha_1 \cos \vartheta_0 + \gamma_1 \sin \vartheta_0) \sin \varphi_0 + \beta_1 \cos \varphi_0,$$

$$\gamma = -\alpha_1 \sin \vartheta_0 + \gamma_1 \cos \vartheta_0.$$

Geometrisch bedeutet das folgendes. Die ursprüngliche (vertikale) Polarachse A , in bezug auf die

$$\alpha = \sin \vartheta \cos \varphi,$$

$$x = r \sin \vartheta_0 \cos \varphi_0,$$

$$\beta = \sin \vartheta \sin \varphi,$$

$$y = r \sin \vartheta_0 \sin \varphi_0,$$

$$\gamma = \cos \vartheta,$$

$$z = r \cos \vartheta_0$$

gilt, drehen wir um den Winkel ϑ_0 in der durch A und r

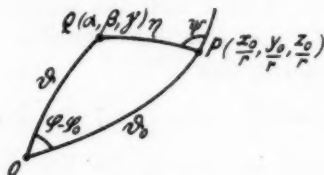


Fig. 2.

bestimmten Ebene, führen also die Richtung r als neue Polarachse ein (vgl. Weyl, a. a. O.). Diese Verhältnisse stellen sich anschaulich durch Fig. 2 auf der Einheitskugel dar.

Da $\alpha_1^2 + \beta_1^2 + \gamma_1^2 = 1$ ist, können wir setzen

$$\alpha_1 = \sin \eta \cos \psi; \quad \beta_1 = \sin \eta \sin \psi; \quad \gamma_1 = \cos \eta.$$

Dann folgt

$$d\alpha d\beta = \frac{\partial(\alpha, \beta)}{\partial(\alpha_1, \beta_1)} d\alpha_1 d\beta_1 = \frac{\gamma_1}{\gamma_1} d\alpha_1 d\beta_1; \quad \alpha x + \beta y + \gamma z = r \cos \eta,$$

also

$$(33) \quad \left\{ \begin{aligned} J &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int e^{-ikr \cos \eta} \bar{f} \frac{d\alpha_1 d\beta_1}{\gamma_1} \\ &= \frac{1}{2\pi} \iint e^{-ikr \cos \eta} \bar{f} \frac{\partial(\alpha_1, \beta_1)}{\partial(\eta, \psi)} d\eta d\psi \\ &= \frac{1}{2\pi} \iint e^{-ikr \cos \eta} \bar{f} \sin \eta d\eta d\psi. \end{aligned} \right.$$

Hier läuft wieder η von 0 über $\frac{\pi}{2}$ bis $\frac{\pi}{2} + i\infty$, ψ von 0 bis 2π .

Wir setzen

$$(34) \quad \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \bar{f} d\psi = \bar{f};$$

dann ist

$$(35) \quad J = \int \bar{f} e^{-ikr \cos \eta} \sin \eta d\eta.$$

Schließlich machen wir die Substitution

$$-\cos \eta = it - 1;$$

dadurch wird

$$(36) \quad J = \frac{e^{-ikr}}{-i} \int e^{-krt} \bar{f} dt.$$

Der Integrationsweg in der t -Ebene, der dem Wege in der η -Ebene (Fig. 3) entspricht, ist durch Fig. 4 dargestellt.

Anstatt auf der gebrochenen Linie OAB zu integrieren, tun wir dies auf der positiven reellen Achse OC . Das ist eigentlich nur erlaubt, wenn \bar{f} keine Pole im Streifen $COAB$ hat. Interessiert uns J aber nur für unendlich große kr , so dürfen wir die Beiträge etwaiger Residuen fortlassen, denn ein Residuum im Punkte $t = t_0$ liefert einen mit e^{-krt_0} multiplizierten Beitrag, ist also zu vernachlässigen.

Setzen wir mit Weyl

$$\bar{f} = a_0 + \frac{a_1 t}{1!} + \frac{a_2 t^2}{2!} + \dots,$$

so wird

$$J = \frac{e^{-ikr}}{-i} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{(kr)^{n+1}},$$

also für unendlich große kr , d. h. für Abstände r , die sehr groß gegen die Wellenlänge sind,

$$J = \frac{e^{-ikr}}{-i kr} a_0.$$

Hier ist $a_0 = \bar{f}_{t=0}$. Nun ist aber für $t = 0$ $\eta = 0$, also nach Fig. 2 $\vartheta = \vartheta_0$; $\varphi = \varphi_0$, somit $\bar{f}_{t=0} = \bar{f}(\vartheta_0, \varphi_0)$ und deshalb

$$(37) \quad J = \frac{e^{-ikr}}{-i kr} \bar{f}(\vartheta_0, \varphi_0).$$

Damit sind die Feldstärken nach (28) für große kr im ersten Medium gefunden.

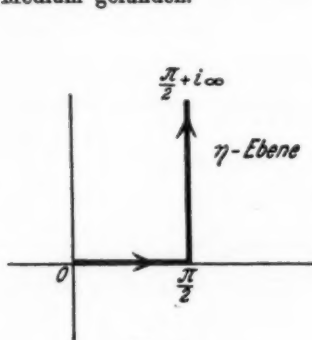


Fig. 3.

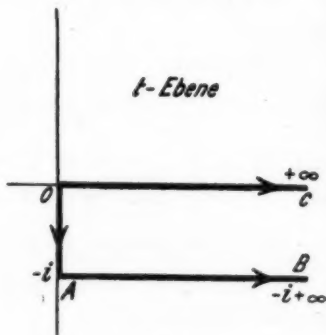


Fig. 4.

Für einen Punkt des zweiten Mediums sei

$x = r \sin \Theta'_0 \cos \varphi_0$; $y = r \sin \Theta'_0 \sin \varphi_0$; $z = r \cos \Theta'_0$,
 wo natürlich $\frac{\pi}{2} \leq \Theta'_0 \leq \pi$ ist. Wir führen den spitzen Winkel
 $\vartheta'_0 = \pi - \Theta'_0$ ein, haben also
 $x = r \sin \vartheta'_0 \cos \varphi_0$; $y = r \sin \vartheta'_0 \sin \varphi_0$; $Z = -z = r \cos \vartheta'_0$.
 Dann wird das Integral

$$\begin{aligned} J' &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma' e^{-ik'(\alpha'x + \beta'y + \gamma'Z)} \frac{d\alpha' d\beta'}{\gamma'} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma' e^{-ik'(\alpha'x + \beta'y + \gamma'Z)} \frac{d\alpha' d\beta'}{\gamma'} \end{aligned}$$

und das ist nach obigem

$$(38) \quad J' = \frac{e^{-ik'r}}{-ik'r} \mathcal{V}(\vartheta_0', \varphi_0).$$

Somit ergaben die Gleichungen (28') zusammen mit (38) die Feldstärken im zweiten Medium.

§ 5. Das Primärfeld und die Funktionen A, A', B, B' .

Zur Kenntnis der Funktionen A, A', B, B' (29) braucht man a, a', b, b' (25). Diese ergeben sich aus den g (22), und die g schließlich hängen von dem elektrischen Vektor des Primärfeldes im ersten Medium für $z = 0$ ab (10). Dabei hat man unter dem Primärfeld die Summe des einfallenden und des an der glatten Grenzfläche $z = 0$ reflektierten Strahls zu verstehen.

Auf die aus den Elementen der elektromagnetischen Lichttheorie bekannte Berechnung dieser Größe gehen wir nicht weiter ein, sondern geben einfach das Resultat an.

Ohne zu spezialisieren, können wir annehmen, daß der einfallende Strahl in der xz -Ebene liege. Der Einfallswinkel sei δ , und $n = \sqrt{\frac{\epsilon'}{\epsilon}}$ bedeute, wie früher, den relativen Brechungsindex des zweiten Mediums bezüglich des ersten.

Wir unterscheiden die beiden Fälle I und II, daß die elektrische Schwingung senkrecht oder parallel zur Einfallsebene stehe. Im ersten Falle nennen wir die Amplitude des elektrischen Vektors C , im zweiten D . Jeder dieser beiden Fälle zerfällt noch in zwei Unterfälle a und b , je nachdem $\sin \delta < n$ (partielle Reflexion) oder $\sin \delta > n$ (Totalreflexion). Es ergibt sich für $z = 0$:

I. Fall: Die elektrische Schwingung finde senkrecht zur Einfallsebene statt

a) partielle Reflexion ($\sin \delta < n$)

$$(39) \quad \mathcal{E}_x^+ = \mathcal{E}_x^- = 0; \quad \mathcal{E}_y^+ = \frac{2C \cos \delta}{\cos \delta + n \cos \delta'} e^{-ikx \sin \delta};$$

b) Totalreflexion ($\sin \delta > n$):

$$(40) \quad \mathcal{E}_x^+ = \mathcal{E}_x^- = 0; \quad \mathcal{E}_y^+ = \frac{2C \cos \delta}{\sqrt{1 - n^2}} e^{-i(kx \sin \delta - \varrho)};$$

hier ist ϱ definiert durch

$$(40') \quad \operatorname{tg} \varrho = \frac{\sqrt{\sin^2 \delta - n^2}}{\cos \delta}.$$

II. Fall: Die elektrische Schwingung finde in der Einfallsebene statt.

a) Partielle Reflexion ($\sin \delta < n$):

$$(41) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{E}_{1y}^+ = 0 \quad \mathfrak{E}_{1x}^+ = -\frac{2 \cos \delta \cos \delta'}{n \cos \delta + \cos \delta'} D e^{-i k x \sin \delta} \\ \mathfrak{E}_{1z}^+ = -\frac{2 n \sin \delta \cos \delta}{n \cos \delta + \cos \delta'} D e^{-i k x \sin \delta}; \end{array} \right.$$

b) Totalreflexion ($\sin \delta > n$):

$$(42) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{E}_{1y}^+ = 0 \quad \mathfrak{E}_{1x}^+ = \frac{2 \cos \delta \sqrt{\sin^2 \delta - n^2}}{n \sqrt{n^2 \cos^2 \delta + \frac{\sin^2 \delta}{n^2} - 1}} D e^{-i(kx \sin \delta - \sigma - \frac{n}{2})} \\ \mathfrak{E}_{1z}^+ = -\frac{2 n \sin \delta \cos \delta}{\sqrt{n^2 \cos^2 \delta + \frac{\sin^2 \delta}{n^2} - 1}} D e^{-i(kx \sin \delta - \sigma)}; \end{array} \right.$$

hier ist σ definiert durch

$$(42') \quad \operatorname{tg} \sigma = \frac{\sqrt{\sin^2 \delta - n^2}}{n^2 \cos \delta}.$$

Aus diesen Werten ergeben sich die Größen A, A', B, B' folgendermaßen:

Erster Fall: Primärschwingung \perp Einfallsebene.

Ia. Nach (10) und (39) ist

$$(43) \quad \left\{ \begin{array}{l} g_1 = g_2 = g_4 = 0; \\ g_3 = \frac{s' - s}{s} i k \frac{2 C \cos \delta}{\cos \delta + n \cos \delta'} e^{-i k x \sin \delta} \zeta(x, y). \end{array} \right.$$

Daraus folgt nach (24)

$$(44) \quad G_1 = G_2 = G_4 = 0; \quad G_3 = (n^2 - 1) \frac{i k^3}{\pi} C \frac{\cos \delta}{\cos \delta + n \cos \delta'} \Gamma,$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist

$$(45) \quad \Gamma = \Gamma_1 + i \Gamma_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \zeta(\lambda, \mu) e^{i(s_1 \lambda + s_2 \mu)} d\lambda d\mu,$$

mit

$$(45') \quad s_1 = k(\alpha - \sin \delta); \quad s_2 = k\beta.$$

Ib. Hier gilt nach (40)

$$(44') \quad G_1 = G_2 = G_4 = 0; \quad G_3 = (n^2 - 1) \frac{i k^3}{\pi} D \frac{\cos \delta}{\sqrt{1 - n^2}} \Gamma e^{i\varrho}.$$

In beiden Unterfällen a und b ist nach (26)

$$(46) \quad \begin{cases} A = \frac{G_3 \cos \varphi}{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'}; & A' = \frac{G_3 \cos \varphi}{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'}; \\ B = -\frac{G_3 \cos \vartheta' \sin \varphi}{n \cos \vartheta + \cos \vartheta'}; & B' = \frac{G_3 \cos \vartheta \sin \varphi}{n \cos \vartheta + \cos \vartheta'}. \end{cases}$$

Zweiter Fall: Primärschwingung \parallel Einfallsebene.

Nach (10) ist

$$g_1 = -\frac{n^2 - 1}{n^2} \frac{\partial}{\partial x} (\mathfrak{E}_{1z}^+ \zeta).$$

Daraus folgt (vgl. (24)):

$$G_1 = -\frac{k^2}{2\pi} \frac{n^2 - 1}{n^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int \frac{\partial}{\partial \lambda} (\mathfrak{E}_{1z}^+ \zeta) e^{ik(\alpha\lambda + \beta\mu)} d\lambda d\mu.$$

Das Integral können wir durch partielle Integration umformen und annehmen, daß \mathfrak{E}_{1z}^+ an den Grenzen verschwindet. Diese Annahme ist zwar streng genommen im Widerspruch mit der Voraussetzung, daß \mathfrak{E}_1 das Feld einer ebenen homogenen Welle ist, jedoch entspricht das Verfahren der üblichen Vernachlässigung, wenn man von einer begrenzten ebenen Welle konstanter Amplitude spricht. In diesem Sinne werden wir weiter unten von einer Primärwelle sprechen, die mit konstanter Intensität ein kleines Quadrat der rauhen Oberfläche beleuchtet, außerhalb desselben aber die Intensität Null hat.

So ergibt sich

$$(47) \quad \begin{cases} G_1 = \frac{ik^2}{2\pi} \frac{n^2 - 1}{n^2} \alpha \int_{-\infty}^{+\infty} \int (\mathfrak{E}_{1z}^+ \zeta) e^{ik(\alpha\lambda + \beta\mu)} d\lambda d\mu \\ \text{und ebenso} \\ G_2 = \frac{ik^2}{2\pi} \frac{n^2 - 1}{n^2} \beta \int_{-\infty}^{+\infty} \int (\mathfrak{E}_{1z}^+ \zeta) e^{ik(\alpha\lambda + \beta\mu)} d\lambda d\mu, \\ G_3 = 0, \\ G_4 = -\frac{ik^2}{2\pi} (n^2 - 1) \int_{-\infty}^{+\infty} \int (\mathfrak{E}_{1z}^+ \zeta) e^{ik(\alpha\lambda + \beta\mu)} d\lambda d\mu. \end{cases}$$

IIa. Nach (41) folgt aus (47)

$$(48) \quad \begin{cases} G_1 = -\frac{ik^3}{\pi} (n^2 - 1) \frac{\sin \vartheta' \cos \delta}{n \cos \delta + \cos \vartheta'} D \sin \vartheta \cos \varphi \Gamma, \\ G_2 = -\frac{ik^3}{\pi} (n^2 - 1) \frac{\sin \vartheta' \cos \delta}{n \cos \delta + \cos \vartheta'} D \sin \vartheta \sin \varphi \Gamma, \\ G_4 = \frac{ik^3}{\pi} (n^2 - 1) \frac{\cos \delta \cos \vartheta'}{n \cos \delta + \cos \vartheta'} D \Gamma. \end{cases}$$

IIb. Nach (42) folgt aus (47)

$$(48') \quad \begin{cases} G_1 = -\frac{ik^3}{\pi} \frac{n^2 - 1}{n^2} \frac{n \sin \delta \cos \delta}{\sqrt{n^2 \cos^2 \delta + \frac{\sin^2 \delta}{n^2} - 1}} D e^{i\sigma} \sin \vartheta \cos \varphi \Gamma, \\ G_2 = -\frac{ik^3}{\pi} \frac{n^2 - 1}{n^2} \frac{n \sin \delta \cos \delta}{\sqrt{n^2 \cos^2 \delta + \frac{\sin^2 \delta}{n^2} - 1}} D e^{i\sigma} \sin \vartheta \sin \varphi \Gamma, \\ G_4 = -\frac{ik^3}{\pi} (n^2 - 1) \frac{\cos \delta \sqrt{\sin^2 \delta - n^2}}{n \sqrt{n^2 \cos^2 \delta + \frac{\sin^2 \delta}{n^2} - 1}} D e^{i(\sigma + \pi/2)} \Gamma. \end{cases}$$

In beiden Unterfällen a und b wird nach (26)

$$(49) \quad \begin{cases} A = \frac{G_4 \sin \varphi}{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'}; & A' = \frac{G_4 \sin \varphi}{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'}; \\ B = \frac{n G + G_4 \cos \vartheta' \cos \varphi}{n \cos \vartheta + \cos \vartheta'}; & B' = \frac{G - G_4 \cos \vartheta \cos \varphi}{n \cos \vartheta + \cos \vartheta'}, \end{cases}$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist

$$(50) \quad \begin{cases} \text{im Unterfalle a:} \\ G = G_1 \cos \varphi + G_2 \sin \varphi \\ \quad = -\frac{ik^3}{\pi} \frac{n^2 - 1}{n} \frac{\sin \delta \cos \delta}{n \cos \delta + \cos \vartheta'} D \sin \vartheta \Gamma, \\ \text{im Unterfalle b:} \\ G = G_1 \cos \varphi + G_2 \sin \varphi \\ \quad = -\frac{ik^3}{\pi} \frac{n^2 - 1}{n} \frac{\sin \delta \cos \delta}{\sqrt{n^2 \cos^2 \delta + \frac{\sin^2 \delta}{n^2} - 1}} D e^{i\sigma} \sin \vartheta \Gamma. \end{cases}$$

§ 6. Das Feld der diffusen Strahlung.

Aus diesen Größen findet man das Feld der diffusen Strahlung folgendermaßen.¹⁾

1) Wir unterdrücken im folgenden den Index 0 an ϑ , ϑ' und φ , da von jetzt ab keine Unterscheidung mehr nötig ist.

Nach (28), (29), (30) und (37) ist es der reelle Teil von

$$(51) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{E}_x &= \frac{e^{i(\omega t - kr)}}{-ikr} f_1 \\ &= (A \sin \varphi + B \cos \vartheta \cos \varphi) \cos \vartheta \frac{e^{i(\omega t - kr)}}{-ikr}, \\ \mathfrak{E}_y &= \frac{e^{i(\omega t - kr)}}{-ikr} f_2 \\ &= (-A \cos \varphi + B \cos \vartheta \sin \varphi) \cos \vartheta \frac{e^{i(\omega t - kr)}}{-ikr}, \\ \mathfrak{E}_z &= \frac{e^{i(\omega t - kr)}}{-ikr} f_3 = -B \sin \vartheta \cos \vartheta \frac{e^{i(\omega t - kr)}}{-ikr}. \end{aligned} \right.$$

Somit folgt auf Grund des Schemas (17), wenn wir die Feldstärke auf die Achsen ξ , η , ζ transformieren, die dadurch charakterisiert sind, daß ζ die Beobachtungsrichtung ist, ξ auf der Ausfallsebene (= Ebene durch die Oberflächennormale und Beobachtungsrichtung) senkrecht steht (s), während η in der Ausfallsebene liegt (p),

$$(52) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{E}_\xi &= \frac{\mathfrak{E}_\eta}{V_s} = A \cos \vartheta \frac{e^{i(\omega t - kr)}}{-ikr}, \\ \mathfrak{E}_\eta &= -\frac{\mathfrak{E}_\xi}{V_s} = B \cos \vartheta \frac{e^{i(\omega t - kr)}}{-ikr}, \\ \mathfrak{E}_\zeta &= \mathfrak{E}_\zeta = 0. \end{aligned} \right.$$

Ebenfalls ergibt sich aus (28''), (29), (30) und (38) für das zweite Medium

$$(52') \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{E}'_\xi &= \frac{\mathfrak{E}'_\eta}{V_{s'}} = A' \cos \vartheta' n^2 \frac{e^{i(\omega t - k'r)}}{-ik'r}, \\ \mathfrak{E}'_\eta &= -\frac{\mathfrak{E}'_\xi}{V_{s'}} = B' \cos \vartheta' n^2 \frac{e^{i(\omega t - k'r)}}{-ik'r}, \\ \mathfrak{E}'_\zeta &= \mathfrak{E}'_\zeta = 0. \end{aligned} \right.$$

§ 7. Molekulare Rauigkeit.

Mehr läßt sich über das Feld der diffusen Strahlung nicht aussagen, wenn man über die Beschaffenheit der Rauigkeit der Grenzfläche nichts Näheres weiß.

Sind die beiden aneinandergrenzenden Medien aber Flüssigkeiten, deren molekulare Bewegung die Rauigkeit erzeugt,

so lassen sich die Prinzipien der Schwankungstheorie heranziehen, wie wir das in unserer vorigen Arbeit getan haben.¹⁾

Wir können uns kurz fassen, indem wir uns auf die Ergebnisse dieser Veröffentlichung beziehen.

Entwickelt man die Ordinate ζ der rauhen Fläche in dem Quadrat $0 < x < L$; $0 < y < L$ in die Fouriersche Reihe

$$\zeta = \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} B_{\varrho\sigma} \cos \frac{\pi \varrho x}{L} \cos \frac{\pi \sigma y}{L},$$

so wird die Größe Γ der Gleichung (45), wenn wir die darin vorkommende Integration über ein Quadrat der Seitenlänge l erstrecken, d. h. wenn wir die diffuse Strahlung berechnen, die von einem Element $do = l^2$ der Grenzfläche ausgeht,

$$(53) \quad \Gamma = \frac{do}{4} \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} B_{\varrho\sigma} \frac{\sin \varepsilon_1}{\varepsilon_1} \frac{\sin \varepsilon_2}{\varepsilon_2} e^{i(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)},$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist

$$(54) \quad \begin{cases} \varepsilon_1 = \left(s_1 - \frac{\pi \varrho}{L}\right) \frac{l}{2}, \\ \varepsilon_2 = \left(s_2 - \frac{\pi \sigma}{L}\right) \frac{l}{2}. \end{cases}$$

Somit erhalten wir nach (52) im Falle Ia im ersten Medium

$$(55) \quad \begin{cases} \mathfrak{E}_{\xi} = \frac{\mathfrak{E} \eta}{\sqrt{s}} = -(n^2 - 1) \frac{k^2 C}{\pi r} \frac{\cos \delta}{\cos \delta + n \cos \delta'} \frac{\cos \varphi \cos \vartheta}{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'} \\ \quad \frac{do}{4} \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} \Re_{\varrho\sigma} \frac{\sin \varepsilon_1}{\varepsilon_1} \frac{\sin \varepsilon_2}{\varepsilon_2} \cos(\omega t - k r + \varepsilon_1 + \varepsilon_2), \\ \mathfrak{E}_{\eta} = -\frac{\mathfrak{E} \xi}{\sqrt{s}} = -(n^2 - 1) \frac{k^2 C}{\pi r} \frac{\cos \delta}{\cos \delta + n \cos \delta'} \frac{\sin \varphi \cos \vartheta \cos \vartheta'}{n \cos \vartheta + \cos \vartheta'} \\ \quad \frac{do}{4} \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} B_{\varrho\sigma} \frac{\sin \varepsilon_1}{\varepsilon_1} \frac{\sin \varepsilon_2}{\varepsilon_2} \cos(\omega t - k r - \varepsilon_1 - \varepsilon_2). \end{cases}$$

Daraus folgt für die Strahlung des senkrecht bzw. parallel zur Ausfallsebene schwingenden Lichts mit Benutzung der Formeln (49) und (50) meiner früheren Arbeit

1) Vgl. A. Einstein, Ann. d. Phys. 33. S. 1275. 1910; L. Mandelstam, ebenda 41. S. 609; R. Gans, ebenda 74. S. 231. 1924.

$$(56) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{R}_s = 4\pi T \frac{J_{os} d o}{r^2 \gamma \lambda^2} (n^2 - 1)^2 \frac{1}{\eta^2 + \sin^2 \delta + \sin^2 \vartheta - 2 \sin \delta \sin \vartheta \cos \varphi} \\ z > 0: \quad \cdot \left(\frac{\cos \delta}{\cos \delta + n \cos \delta'} \right)^2 \left(\frac{\cos \varphi \cos \vartheta}{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'} \right)^2, \\ \mathfrak{R}_p = 4\pi T \frac{J_{os} d o}{r^2 \gamma \lambda^2} (n^2 - 1)^2 \frac{1}{\eta^2 + \sin^2 \delta + \sin^2 \vartheta - 2 \sin \delta \sin \vartheta \cos \varphi} \\ \cdot \left(\frac{\cos \delta}{\cos \delta + n \cos \delta'} \right)^2 \left(\frac{\cos \vartheta' \cos \vartheta \sin \varphi}{n \cos \vartheta + \cos \vartheta'} \right)^2. \end{array} \right.$$

Hier ist π die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, λ die Wellenlänge im ersten Medium, γ die auf die beiden Substanzen bezügliche Kapillarkonstante, J_{os} die Intensität der Primärstrahlung, und η^2 ist eine Abkürzung für

$$(57) \quad \eta^2 = \frac{(d' - d) g \lambda^2}{4 \pi^2 \gamma},$$

wo d' und d die Dichten des unteren bzw. oberen Mediums sind.

Im zweiten Medium, in dem die Wellenlänge λ' ist, gilt

$$(56') \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{R}'_s = 4\pi T \frac{J_{os} d o}{r^2 \gamma \lambda'^2} n \cdot (n^2 - 1)^2 \frac{1}{\eta^2 + \sin^2 \delta + \dots} \\ z < 0: \quad \cdot \left(\frac{\cos \delta}{\cos \delta + n \cos \delta'} \right)^2 \left(\frac{\cos \vartheta' \cos \varphi}{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'} \right)^2, \\ \mathfrak{R}'_p = 4\pi T \frac{J_{os} d o}{r^2 \gamma \lambda'^2} n \cdot (n^2 - 1)^2 \frac{1}{\eta^2 + \sin^2 \delta + \dots} \\ \cdot \left(\frac{\cos \delta}{\cos \delta + n \cos \delta'} \right)^2 \left(\frac{\cos \vartheta' \cos \vartheta \sin \varphi}{n \cos \vartheta + \cos \vartheta'} \right)^2. \end{array} \right.$$

Handelt es sich um Totalreflektion, so ist in den Formeln (56)

und (56') einfach $\left(\frac{\cos \delta}{\cos \delta + n \cos \delta'} \right)^2$ durch $\frac{\cos^2 \delta}{1 - n^2}$ zu ersetzen.

Infolge der Abbeugung des Lichts an der rauhen Oberfläche tritt also auch dann diffuse Strahlung ins zweite Medium ein, wenn der Primärstrahl selbst nicht dorthin gelangen kann (Prinzip der Dunkelfeldbeleuchtung).

Im Falle IIa wird nach (52), (48) und (49)

$$(57) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{E}_\xi = - (n^2 - 1) \frac{k^3 D}{\pi r} \frac{\cos \delta \cos \delta'}{n \cos \delta + \cos \delta'} \frac{\cos \vartheta \sin \varphi}{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'} \frac{d o}{4} \\ \quad \sum_e \sum_\sigma B_{e\sigma} \frac{\sin s_1}{s_1} \frac{\sin s_2}{s_2} \cos(\omega t - k r + s_1 + s_2), \\ \mathfrak{E}_\eta = - (n^2 - 1) \frac{k^3 D}{\pi r} \frac{\cos \delta}{n \cos \delta + \cos \delta'} \frac{\cos \vartheta}{n \cos \vartheta + \cos \vartheta'} \\ \quad \cdot (\cos \delta' \cos \vartheta' \cos \varphi - \sin \delta \sin \vartheta) \frac{d o}{4} \sum_e \sum_\sigma \dots \end{array} \right.$$

und daraus

$$(58) \quad \left\{ \begin{aligned} \Re_s &= 4\pi T \frac{J_{op} d o}{r^3 \gamma \lambda^2} (n^2 - 1)^2 \frac{1}{\eta^2 + \sin^2 \delta + \dots} \\ z > 0: & \cdot \left(\frac{\cos \delta \cos \vartheta}{n \cos \delta + \cos \vartheta'} \right)^2 \left(\frac{\cos \vartheta' \sin \varphi}{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'} \right)^2, \\ \Re_p &= 4\pi T \frac{J_{op} d o}{r^3 \gamma \lambda^2} (n^2 - 1)^2 \frac{1}{\eta^2 + \sin^2 \delta + \dots} \\ & \cdot \left(\frac{\cos \delta \cos \vartheta}{n \cos \delta + \cos \vartheta'} \right)^2 \left(\frac{\cos \vartheta' \cos \vartheta' \cos \varphi - \sin \delta \sin \vartheta}{n \cos \vartheta + \cos \vartheta'} \right)^2. \end{aligned} \right.$$

$$(58') \quad \left\{ \begin{aligned} \Re_s' &= 4\pi T \frac{J_{op} d o}{r^3 \gamma \lambda^2} n (n^2 - 1)^2 \frac{1}{\eta^2 + \sin^2 \delta + \dots} \\ z < 0: & \cdot \left(\frac{\cos \delta \cos \vartheta'}{n \cos \delta + \cos \vartheta'} \right)^2 \left(\frac{\cos \vartheta' \sin \varphi}{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'} \right)^2, \\ \Re_p' &= 4\pi T \frac{J_{op} d o}{r^3 \gamma \lambda^2} n (n^2 - 1)^2 \frac{1}{\eta^2 + \sin^2 \delta + \dots} \\ & \cdot \left(\frac{\cos \delta \cos \vartheta'}{n \cos \delta + \cos \vartheta'} \right)^2 \left(\frac{\cos \vartheta' \cos \vartheta \cos \varphi + \sin \delta' \sin \vartheta}{n \cos \vartheta + \cos \vartheta'} \right)^2. \end{aligned} \right.$$

Die Formeln (56) und (58) müssen natürlich für $n = \infty$ in diejenigen übergehen, welche gelten, wenn das zweite Medium ein vollkommener Leiter ist. Das ist auch tatsächlich der Fall [vgl. R. Gans, a. a. O. Formel (46)].

Im Falle IIb gilt

$$(59) \quad \left\{ \begin{aligned} \Re_s &= 4\pi T \frac{J_{op} d o}{r^3 \gamma \lambda^2} (n^2 - 1)^2 \frac{1}{\eta^2 + \sin^2 \delta + \dots} \\ & \cdot \frac{\cos^2 \delta (\sin^2 \delta - n^2)}{n^2 \left(n^2 \cos^2 \delta + \frac{\sin^2 \delta}{n^2} - 1 \right)} \left(\frac{\sin \varphi \cos \vartheta}{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'} \right)^2, \\ z > 0: & \\ \Re_p &= 4\pi T \frac{J_{op} d o}{r^3 \gamma \lambda^2} (n^2 - 1)^2 \frac{1}{\eta^2 + \sin^2 \delta + \dots} \\ & \cdot \frac{\cos^2 \delta \cos^2 \vartheta}{n^2 \cos^2 \delta + \frac{\sin^2 \delta}{n^2} - 1} \frac{\sin^2 \delta \sin^2 \vartheta + \left(\frac{\sin^2 \delta}{n^2} - 1 \right) \cos^2 \vartheta' \cos^2 \varphi}{(n \cos \vartheta + \cos \vartheta')^2}, \\ & \\ \Re_s' &= 4\pi T \frac{J_{op} d o}{r^3 \gamma \lambda^2} n (n^2 - 1)^2 \frac{1}{\eta^2 + \sin^2 \delta + \dots} \\ & \cdot \frac{\cos^2 \delta (\sin^2 \delta - n^2)}{n^2 \left(n^2 \cos^2 \delta + \frac{\sin^2 \delta}{n^2} - 1 \right)} \left(\frac{\sin \varphi \cos \vartheta'}{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'} \right)^2, \\ z < 0: & \\ \Re_p' &= 4\pi T \frac{J_{op} d o}{r^3 \gamma \lambda^2} n (n^2 - 1)^2 \frac{1}{\eta^2 + \sin^2 \delta + \dots} \\ & \cdot \frac{\cos^2 \delta \cos^2 \vartheta'}{n^2 \cos^2 \delta + \frac{\sin^2 \delta}{n^2} - 1} \frac{\sin^2 \delta' \sin^2 \vartheta + \left(\frac{\sin^2 \delta}{n^2} - 1 \right) \cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi}{(n \cos \vartheta + \cos \vartheta')^2}. \end{aligned} \right.$$

8. Polarisationszustand des zerstreuten Lichts.

Schwingt der primäre Strahl senkrecht zur Einfallsebene, so ergibt sich aus (55), daß das zerstreute Licht in beiden Medien linear polarisiert ist, und zwar unter dem Winkel ψ_0 gegen die Horizontale geneigt, wo für

$$(60) \quad z > 0: \quad \operatorname{tg} \psi_0 = \operatorname{tg} \varphi \cos \vartheta' \frac{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'}{n \cos \vartheta + \cos \vartheta'},$$

$$(60') \quad z < 0: \quad \operatorname{tg} \psi_0' = \operatorname{tg} \varphi \cos \vartheta \frac{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'}{n \cos \vartheta + \cos \vartheta'}.$$

Dies gilt sowohl für den Unterfall $\sin \delta < n$, als auch für $\sin \delta > n$.

Schwingt die Primärstrahlung in der Einfallsebene, so folgt aus (57), daß auch dann das zerstreute Licht linear polarisiert ist, wenn $\sin \delta < n$, und zwar gilt

$$(61) \quad z > 0: \quad \operatorname{tg} \psi_0 = \frac{\cos \vartheta' \cos \vartheta' \cos \varphi - \sin \delta \sin \vartheta}{\cos \vartheta' \sin \varphi} \frac{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'}{n \cos \vartheta + \cos \vartheta'},$$

$$(61') \quad z < 0: \quad \operatorname{tg} \psi_0' = \frac{\cos \vartheta' \cos \vartheta \cos \varphi + \sin \delta' \sin \vartheta}{\cos \vartheta' \sin \varphi} \frac{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'}{n \cos \vartheta + \cos \vartheta'}.$$

Ist jedoch $\sin \delta > n$, so ist das zerstreute Licht elliptisch polarisiert. Fällt schließlich natürliches Licht ein, so ist das zerstreute Licht eine Mischung von natürlichem und polarisiertem Licht.

§ 9. Allgemeine Bemerkungen.

Die Größe η^2 [siehe Gleichung (57)], die im Nenner der Formeln auftritt, ist außerordentlich klein. Für Benzol als obere, Wasser als untere Flüssigkeit wird

$$\eta^2 = 3,10 \cdot 10^{-10} \quad \text{für} \quad \lambda = 600 \text{ m}\mu,$$

$$\eta^2 = 1,38 \cdot 10^{-10} \quad \text{für} \quad \lambda = 400 \text{ m}\mu,$$

und von derselben Größenordnung sind die Zahlen für andere nicht mischbare Stoffpaare. Man wird also η^2 vernachlässigen können, da man nicht in der Richtung des regulär reflektierten oder gebrochenen Strahls beobachten kann. (Für diese Richtungen verschwindet der zu η^2 zu addierende Summand $\sin^2 \delta + \sin^2 \vartheta - 2 \sin \delta \sin \vartheta \cos \varphi$.) Physikalisch gesprochen heißt dies, daß der Einfluß der Schwere gegen den der Oberflächenspannung auf das Zustandekommen der Rauigkeit zu vernachlässigen ist.

Die diffuse Strahlung ist $\frac{(n^2 - 1)^2}{\gamma}$ proportional. Schichtet man zwei teilweise mischbare Flüssigkeiten übereinander und erhöht die Temperatur fast bis zum kritischen Punkt, d. h. bis zu der Temperatur, oberhalb welcher beide Substanzen in jedem Verhältnis miteinander mischbar sind, so werden sowohl $n - 1$ (n ist der *relative* Brechungsindex der unteren Flüssigkeit bezüglich der oberen) wie γ beide fast gleich Null, und die optische Beobachtbarkeit der molekularen Rauigkeit wird möglich sein, wenn die Oberflächenspannung schon merklich verschwunden ist, dagegen noch eine endliche Differenz der Brechungsindizes besteht.

Das scheint nach Beobachtungen von Mandelstam¹⁾ bei Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff der Fall zu sein, da er in der Nähe der kritischen Temperatur kräftiges diffuses, von der Grenzfläche ausgehendes Licht beobachtet hat.

Königsberg i. Pr., II. Physikal. Institut, 7. Januar 1926.

1) L. Mandelstam, a. a. O. S. 620.

(Eingegangen 13. Januar 1926).

3. Zur Theorie der Buchererschen Versuche; von N. A. Smirnow.

In den Versuchen von Bucherer¹⁾ diene als β -Strahlungsquelle ein Radiumkörnchen, welches in dem Mittelpunkt eines Plattenkondensators, der in einem Solenoid sich befand, befestigt war. Das Elektronenbündel, welches einem elektrischem und einem dazu senkrechten magnetischen Felde ausgesetzt war, verließ den Kondensator mit einer Geschwindigkeit, welche in der gegebenen Richtung mittels der gewöhnlichen Gleichungen der Elektrodynamik bestimmt werden kann. Diese Elektronen, wir wollen sie kompensierte Elektronen nennen, die außer dem Kondensator nur der Wirkung des magnetischen Feldes ausgesetzt sind, beschreiben Schraubenlinien und schwärzen einen photographischen Film, welcher auf einem Zylinder, dessen Mantellinien parallel der Richtung des elektrischen Feldes liegen, aufgerollt ist.

Wir wollen uns den Anfangspunkt eines rechtwinkligen Koordinatensystems in dem Radiumkörnchen denken. In der Richtung der z -Achse soll das elektrische Feld E , in der Richtung der x -Achse das magnetische H orientiert sein. Die Relation, welche die Geschwindigkeit v eines Elektrons, das in der Richtung φ herausfliegt, bestimmt, wird die folgende sein:

$$(1) \quad E = \beta H \sin \varphi,$$

wo $\beta = \frac{v}{c}$ das Verhältnis der Geschwindigkeit des Elektrons zur Lichtgeschwindigkeit bedeutet, φ ist der Winkel zwischen der Richtung von v und der x -Achse.

Als Bewegungsgleichungen des Elektrons mit variabler Masse im Magnetfelde erhalten wir:

1) A. H. Bucherer, *Physik. Ztschr.* 9. S. 755. 1908; *Ann. d. Phys.* 28. S. 513. 1909.

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{d}{dt} \frac{m_0 \dot{x}}{\sqrt{1-\beta^2}} = 0, \\ \frac{d}{dt} \frac{m_0 \dot{y}}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{eH}{c} \dot{z}, \\ \frac{d}{dt} \frac{m_0 \dot{z}}{\sqrt{1-\beta^2}} = -\frac{eH}{c} \dot{y}. \end{cases}$$

wo m_0 die Masse des Elektrons bei geringen Geschwindigkeiten, e seine Ladung bedeuten.

Die Integration dieser Gleichungen ergibt eine der Bewegungsgleichungen in der Form:

$$(3) \quad (y - A)^2 + (z - \varrho)^2 = \varrho^2,$$

wo die Parameter

$$A = a \sin \varphi_0 \quad \varrho = -\frac{c m_0 v_0 \sin \varphi_0}{e H \sqrt{1-\beta^2}}$$

aus den Anfangsbedingungen

$$(4) \quad \begin{cases} x_0 = a \cos \varphi_0 & y_0 = a \sin \varphi_0 & z_0 = 0, \\ \dot{x}_0 = v_0 \cos \varphi_0 & \dot{y}_0 = v_0 \sin \varphi_0 & \dot{z}_0 = 0 \end{cases}$$

zu bestimmen sind.

Die dritte Gleichung der Gruppe (2) zeigt, daß in der Richtung der x -Achse die Elektronen sich gleichförmig be-

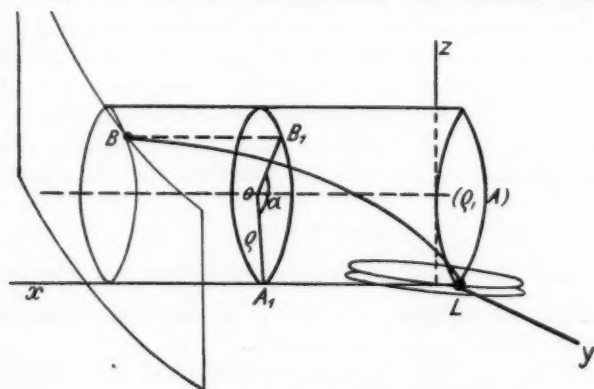


Fig. 1.

wegen. Diese Bewegung kann man aus folgenden geometrischen Betrachtungen bestimmen.

Legen wir durch einen beliebigen Punkt auf der Schraubenlinie eine Ebene senkrecht zur x -Achse, so erhalten wir einen Kreis vom Halbmesser ρ . In dem Momente des Herausfliegens befindet sich das Elektron im Punkte L , wo der Zylinder (3) die y -Achse berührt. Im Endmomente seiner Bewegung wird das Elektron im Punkte B (Fig. 1) des photographischen Films sich befinden. Wir projizieren diese beiden Punkte auf die Hilfsebene und erhalten die Punkte A_1 und B_1 . An Hand der Fig. 1 kann man den Winkel α , um welchen sich die

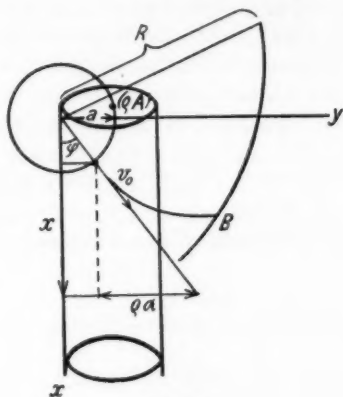


Fig. 2.

Bahn des Elektrons auf dem Wege Kondensator—Film gedreht hat und folglich den Bogen $\widehat{A_1 B_1}$ bestimmen. Letzterer wird:

$$\rho \alpha = \rho \operatorname{arc} \operatorname{ctg} \frac{\varrho - x}{y - A}.$$

Wenn man die Bahn vom Zylinder auf eine Ebene abrollt, kann man leicht mit Hilfe der Fig. 2

$$(5) \quad x - a \cos \varphi_0 = \rho \operatorname{ctg} \varphi_0 \operatorname{arc} \operatorname{ctg} \frac{\varrho - x}{y - A}$$

erhalten.

Wenn wir zu den Gleichungen (5) und (3) die Gleichung des Zylinders mit dem Halbmesser R , auf welchem der Film aufgerollt ist:

$$(6) \quad y^2 + x^2 = R^2$$

hinzunehmen, so erhalten wir die nötige Anzahl der Gleichungen zur Bestimmung der Punkte der Buchererschen Kurve.

Nach einer Reihe von Umformungen erhalten wir folgende Gleichung zur Bestimmung der Koordinate y :

$$y - A = \varrho \sin \frac{\sqrt{R^2 - y^2} a \cos \varphi_0}{\varrho \cdot \operatorname{ctg} \varphi_0}.$$

Die Lösung dieser Gleichung mittels der Annäherungsmethode ergibt aus (6) und (5) die z -Ordinate der Kurve. Jedoch wird die Abszisse des Schnittpunktes der Elektronenbahn mit dem Film nicht gleich y , sondern gleich dem Bogen S des Kreises vom Halbmesser R . Die Auffindung dieses Bogens bietet keine Schwierigkeiten.

Wenn man in Gleichung (1) der Größe β die Werte 0,5; 0,6; ... beilegt, kann man die Bucherersche Kurve theoretisch erhalten. Die Tab. 1 faßt die so berechneten Größen S und z , sowie die Differenzen $z_1 - z_2$ der theoretisch (z_1) und experimentell (z_2) erhaltenen Werte zusammen.

Tabelle 1.

β	S	z_1 mm	z_2 mm	$z_1 - z_2$ mm
0,5154	0	10,43	10,14	0,29
0,60	43,49	6,88	6,75	0,13
0,65	52,78	5,52	5,50	0,02
0,70	59,76	4,43	4,58	- 0,15
0,75	64,30	3,78	3,87	- 0,09
0,80	70,00	2,83	2,88	- 0,05
0,85	73,65	2,20	2,30	- 0,10
0,90	76,95	1,62	2,10	- 0,48
0,95	79,58	1,05	1,80	- 0,75
1,00	82,20	0,00	1,38	- 1,38

Man sieht, daß nur im Anfang, bis $\beta = 0,8$, die berechneten Werte der z_1 mit den experimentellen übereinstimmen. (Es muß bemerkt werden, daß die Ausmessungen die Reproduktionen der Kurven, welche in den Ann. d. Phys. angeführt sind, betreffen und daß Angaben über den Grad ihrer Übereinstimmung mit den direkt auf dem Film erhaltenen ausstehen.) Mit zunehmendem β gehen die Ordinaten z_1 und z_2 auseinander, bei

$\beta = 1$ ist der theoretische Wert von z_1 gleich Null, auf der Kurve mißt man z_2 etwa gleich 1,4 mm, deshalb wird die Kurve 1,5 cm länger.

Alle diese Abweichungen kann man der Wirkung der unkompenzierten Elektronen zuschreiben. Im Kondensator wirken die zueinander senkrechten Felder, das elektrische und das magnetische. Das erstere lenkt die Elektronen in der Richtung der z -Achse nach unten, das zweite nach oben. Für einen kompenzierten Strahl sind diese Ablenkungen gleich groß, das Elektron wird geradlinig gemäß Gleichung (1) fliegen. Für ein unkompenziertes Elektron sind die Ablenkungen verschieden groß, das Elektron wird von der Bahn der kompenzierten Elektronen nach oben oder nach unten abweichen. Es ist klar, daß aus dem Kondensator dasjenige Elektron herausfliegen wird, welches während der Zeit seines Verweilens im Kondensator die Strecke d zwischen den Belegungen durchläuft.

Die Bewegungsgleichung eines Elektrons mit variabler Masse wird im Kondensator:

$$\frac{d}{dt} \frac{m_0 \dot{x}}{\sqrt{1 - \beta^2}} = e \left(E - H \frac{\dot{y}}{c} \right).$$

Das elektrische Feld verändert die Geschwindigkeit des Elektrons so wenig, daß man dieselbe als konstant betrachten kann.

Wir wollen die Zeit von dem Momente zählen, in welchem das Elektron den höchsten (bzw. den niedrigsten) Punkt seiner Bahn, welche wir annähernd als einen Kreisbogen betrachten wollen, durchläuft. Bei diesen Annahmen erhalten wir die Gleichung:

$$(7) \quad \pm \frac{B}{\sqrt{x^2 - B^2}} = A(1 - z),$$

wo

$$(8) \quad A = \frac{a^2 e}{d e^2 m} H \sin \varphi \quad B = \frac{E}{H \sin \varphi} \quad z = \frac{B}{\beta}$$

bedeuten.

Diese Gleichung ersetzt die Gleichung (1) für den Fall der unkompenzierten Elektronen. Wenn wir diese Gleichung auflösen, erhalten wir Tab. 2.

Tabelle 2.

$\sin \varphi$	β_0	β_1	β_2	β_3
	0,5154	0,985	0,544	0,492
	0,60	0,969	0,654	0,562
	0,65	0,908	0,769	0,594
	0,70	0,86	0,86	0,693
	0,80			0,707
	0,90			0,767
	1,00			0,814
0,45				0,866
0,38				0,910
0,35				0,929
0,30				0,95

Es sind drei Gruppen von unkompensierten Elektronen zu unterscheiden:

In der ersten Gruppe sind die β_1 nahe gleich eins. In der zweiten ist β_2 nur etwas größer als β_0 der kompensierten Elektronen.

Mit der Zunahme von β_0 nähern sich diese beiden Gruppen einander, bis sie bei $\beta_0 = 0,7$ (Tab. 2) fast zusammenfließen.

Die dritte Gruppe unkompensierter Elektronen ist bei jedem Werte von $\sin \varphi$ zu finden, ihr β_3 ist kleiner als β_0 der kompensierten. Mit der Zunahme von β_0 wächst die Differenz $\beta_3 - \beta_0$. Wenn $\beta_0 = 1$ ist $\beta_3 = 0,81$. Es sind unkompensierte Elektronen der dritten Gruppe auch zu finden, wo es keine kompensierten β_0 geben kann. Denn wegen (1) würde $\beta_0 > 1$ ausfallen. Z. B. in der Richtung $\sin \varphi \approx 0,3$ geht ein Bündel von unkompensierten Elektronen, mit $\beta_3 \approx 0,95$, während es keine kompensierten Elektronen geben kann. Noch stärker wirkt das Unkompensieren auf die Parameter A und ρ .

Für ein unkompensiertes Elektron werden die Bewegungsgleichungen, ihre ersten Integrale und die Relation (3) der Form nach den früher angeführten identisch, nur werden die Anfangsbedingungen:

$$\begin{aligned} x_0 &= a \cos \varphi_0 & y_0 &= a \sin \varphi_0 & z_0 &= \pm \frac{d}{2} \\ \dot{x}_0 &= v_0 \sin \psi \cos \varphi_0 & \dot{y}_0 &= v_0 \sin \psi \sin \varphi_0 & \dot{z}_0 &= v_0 \cos \psi, \end{aligned}$$

wo ψ den Winkel zwischen v_0 und der z -Achse bedeutet. Aus den Abmessungen des Apparates kann man bei den oben gemachten Annahmen leicht die Grenzwerte dieses Winkels bestimmen.

Die Gleichung des Zylinders wird jetzt:

$$(3') \quad \varrho_1^2 = (y - A_1)^2 + (z - B_1)^2,$$

wo

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{mc}{e} \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} \cdot \frac{\cos \psi}{H} + a \sin \varphi, \\ B_1 &= -\frac{mc}{e} \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} \cdot \frac{\sin \varphi}{H} \sin \psi \pm \frac{d}{2}, \\ \varrho_1 &= -\frac{mc}{e} \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} \cdot H \sqrt{1 - \sin^2 \psi \cos^2 \varphi} \end{aligned}$$

ist.

Die zweite Bahngleichung leiten wir wieder geometrisch ab. Wir legen eine Ebene senkrecht zur Achse des Zylinders

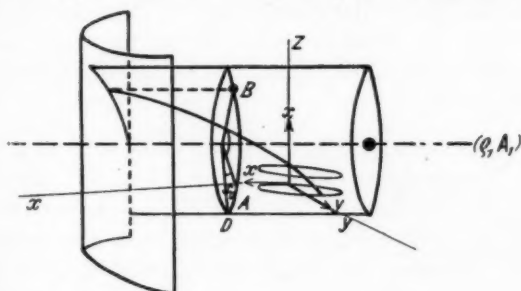


Fig. 3.

ders (3'). Dieselbe schneidet ihn längs eines Kreises vom Halbmesser ϱ_1 , die Koordinaten des Mittelpunktes sind dann A_1 und B_1 . Jetzt wird das Elektron, nachdem es den Kondensator durchlaufen hat, auf den Zylinder nicht von $z = 0$, sondern vom oberen oder unteren Rande des Kondensators ($z = \pm \frac{d}{2}$) gelangen, und der Bogen, welchen das Elektron in seiner Bahn beschreibt, wird (Fig. 3)

$$AB = DB - DA$$

oder

$$\varrho_1 \arctg \frac{y - A_1}{B_1 - z} = \varrho_1 \chi_0$$

sein. Aus der Differenz der Koordinaten A und A_1 , den Größen ϱ_1 , ψ kann man den Winkel χ_0 bestimmen:

$$\chi_0 = \arctg \frac{\operatorname{ctg} \psi}{\sin \varphi}.$$

Folglich berechnet sich der Bogen AB zu:

$$AB = \varrho_1 \left[\arctg \frac{y - A_1}{B_1 - z} - \arctg \frac{\operatorname{ctg} \psi}{\sin \varphi} \right].$$

Die Schraubenlinie wird nicht um den Winkel φ_0 zur x -Achse, wie früher gezeigt, sondern um den Winkel δ , welcher aus

$$\cos \delta = \sin \psi \cos \varphi$$

erhalten wird.

Wenn man die Bahn vom Zylinder auf eine Ebene abrollt, bekommt man die zweite Bahngleichung:

$$(5) \quad x - a \cos \varphi = \varrho_1 \operatorname{ctg} \delta \left[\arctg \frac{y - A_1}{B_1 - z} - \arctg \frac{\operatorname{ctg} \psi}{\sin \varphi} \right].$$

Die Gesamtheit der Gleichungen (3), (5') und (6) bestimmt einen Punkt der Buchererschen Kurve für die unkompenzierten Elektronen. Die Gleichung, welche die Koordinate y bestimmt, wird:

$$\operatorname{tg} \frac{\sqrt{R^2 - y^2} - a \cos \varphi}{\cos \varphi \sin \psi} = \frac{\frac{y - A_1}{\sqrt{\varrho_1^2 - (y - A_1)^2}} - \frac{\operatorname{ctg} \psi}{\sin \varphi}}{1 + \frac{y - A}{\sqrt{\varrho^2 - (y - A_1)^2}} \frac{\operatorname{ctg} \psi}{\sin \varphi}}.$$

Bei der Lösung dieser Gleichungen muß man zwei Fälle beachten: überwiegt die magnetische Ablenkung, so ist die Geschwindigkeit des unkompenzierten Elektrons größer als diejenige des kompenzierten. Das Elektron wird längs der z -Achse nach oben abgelenkt, $\psi < \frac{\pi}{2}$, $A_1 < A$.

Im zweiten Falle überwiegt die elektrische Ablenkung und das Elektron geht abwärts, $\psi > \frac{\pi}{2}$, $A_1 > A$.

Wenn wir die unkompenzierten Buchererschen Kurven ausrechnen, erhalten wir die folgende Tab. 3.

Tabelle 3.

β_3	S_3	x_3 mm
0,492	0	10,21
0,562	47,52	8,59
0,639	62,5	5,08
0,707	71,11	2,90
0,767	78,17	1,95
0,814	82,08	1,34
0,866	88,89	0,65

Die graphische Interpretation der Rechnung ist in Fig. 4 angegeben. Wir sehen, daß die Kurven der unkompensierten Elektronen nahe genug an der Kurve der kompensierten liegen. Die resultierende Kurve ist scharf bei den kleinen β , im Anfange (im Punkte der maximalen Ablenkung) ist „die Breite“ der Kurve nahe gleich 0,35 mm, während die Ausmessung ungefähr 0,8 mm ergibt. Die Geschwindigkeitsverteilung längs der unkompensierten Kurve ist eine andere als längs der kompensierten. So z. B. in den Punkten $s = 73$ mm liegen fast nebeneinander auf der kompensierten die Größen: $\alpha = 0,85$ und auf der unkompensierten $\beta = 0,75$.

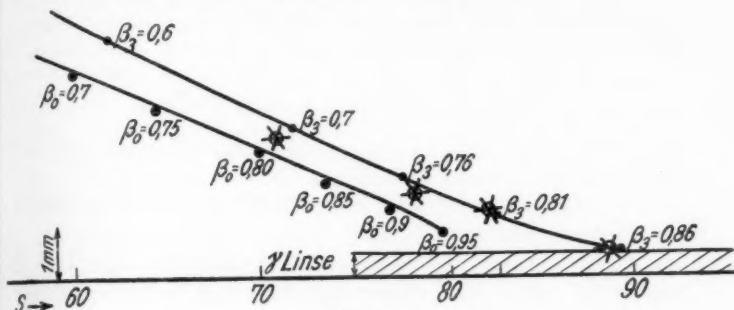


Fig. 4.

Die Kurve ist verlängert, ihr Ende liegt in der Nähe von $s = 88,9$ mm. In diesem Punkte muß die Kurve nur 0,1 mm von der γ -Strahlenlinie entfernt sein. Wenn man den erwähnten Punkt als den Endpunkt der Kurve betrachtet, so sieht man, daß bis zum Endpunkt nur 1,7 mm bleibt. Dieser Unterschied kann wegen des Verwaschens der Kurven in ihren Enden den Ausmessungsfehlern zugeschrieben werden.

Auf der Fig. 4 sind die Punkte, welche direkt mittels Ausmessungen der Kurven erhalten wurden, durch Sternchen markiert, gestrichelt ist die Kurve der kompensierten β_0 . Überall liegen die experimentell erhaltenen Punkte zwischen den theoretischen Kurven. Ausgemessen wurden die Reproduktionen der Kurven in den Ann. d. Phys. und diese Ausmessungen können in keinem Falle zur genauen Bestimmung dienen. Sie sollen einen lediglich orientierenden Charakter haben.

Wenn wir annehmen, daß die Zahl der unkompenzierten Elektronen dem Lambertschen Gesetze genügt, so erhalten wir:

$$N' = N \cos \chi',$$

wo N' die Zahl der Elektronen, welche den Winkel χ' mit der Normale zur Radiumkörnchenoberfläche bilden und N die Zahl kompensierter Elektronen, welche parallel der Normale fliegen, bedeuten. Auf Grund der Relation

$$\sin \chi = \frac{a}{2z},$$

wo z den Krümmungsradius der Elektronenbahn im Kondensator bedeutet, kann man zeigen, daß bei großen Geschwindigkeiten alle Elektronen unkompenziert werden:

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \frac{N'}{N} = \lim_{z \rightarrow \infty} \sqrt{1 - \frac{a^2}{4z^2}} = 1,$$

und diese Bemerkung zeigt uns, warum die kompensierte Kurve auf dem Film verschwindet.

Für die Anregung zu dieser Arbeit bin ich dem jetzt verstorbenen Hrn. Prof. Boguslawsky zu Danke verpflichtet. Die Arbeit wurde in der Moskauer I. Universität im Jahre 1923 ausgeführt und in der Sitzung der Moskauer Lebedewschen Physikalischen Gesellschaft vom 6. März 1924 mitgeteilt. Nach den neulich erschienenen Untersuchungen von Doi¹⁾, Lewis²⁾ wird vielleicht auch diese Mitteilung ein gewisses Interesse bieten.

Moskau, I. Universität.

1) U. Doi, *Phil. Mag.* **49**. S. 434. 1925.

2) Th. Lewis, *Proc. Roy. Soc.* **107**. S. 544. 1925.

(Eingegangen 15. Januar 1926.)

4. Beiträge zur Kenntnis der Samariumphosphore; von M. Travníček.

Inhaltsübersicht: Einleitende Bemerkungen. — 1. Vereinfachtes Verfahren zur Darstellung einiger Sulfidphosphore. — 2. Beschreibung eines Lichtsammeltrichters zur Erzeugung großer Flächenhelligkeit. — 3. Die vollständigen Emissionsspektren der Sulfidphosphore. — 4. Intensitätsänderungen einzelner Linien. — 5. Darstellung lumineszierender Beryllium- und Magnesiumoxyde. — 6. Vergleich der Sulfid- und Oxydphosphore. — 7. Sulfid-Mischphosphore: Formeln und Nomenklatur, Eigenschaften der Grundmetall-Mischphosphore $\left[\begin{smallmatrix} \text{CaSr} \\ n \ m \end{smallmatrix} \right] \text{Sm} + \text{LiF} \cdot \begin{smallmatrix} (x) \\ (x) \end{smallmatrix}$. — 8. Einfluß inaktiver Stoffe auf die Phosphoreszenz und der Zusammenhang zwischen Lumineszenzspektren und chemischer Konstitution. — 9. Lumineszierende Sulfate und deren Emissionsspektren. — 10. Aufbau der Phosphorzentren. — 11. Parallelismus zwischen der thermischen Emission und der Phosphoreszenzintensität.

Seit P. Lenard und V. Klatt die richtige Zusammensetzung der Erdalkalisulfidphosphore aufgedeckt und veröffentlicht haben¹⁾, wobei gezeigt wurde, daß die langdauernde Phosphoreszenz derselben an geringe Mengen bestimmter Schwermetalle und farbloser schmelzbarer Salze gebunden ist, welche letztere in feinsten Verteilung das Erdalkalisulfid durchdringen, fehlte es nicht an Versuchen, auch die Gruppe der seltenen Erden als aktivierende Metalle zu verwenden.

Es sind zwar die damit hergestellten Phosphore in bezug auf Dauer und Intensität des Nachleuchtens den bekannten besten Lenardschen Präparaten zumeist weit nachstehend, aber deren eigenartige Phosphoreszenz gab immer wieder Anregung zur Untersuchung dieser merkwürdigen Körper. Während bei gewöhnlichen Phosphoren das Phosphoreszenzspektrum aus breiten, verwaschenen Banden besteht, deren Intensitätsmaxima selbst nur sehr schwer genau zu bestimmen sind, ferner die einzelnen Banden zumeist übereinander greifen und nur durch bestimmte Herstellungsmethoden, Temperatur-

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 225. 1904.

einflüsse, Erregung mit verschiedenen Lichtwellenlängen oder Abklingungsvorgänge für sich beobachtbar sind, zeigen die Phosphore der seltenen Erden zum Teil sehr schmale, scharf getrennte Banden, die sich vom relativ dunklen Hintergrund deutlich abheben und unter gewissen Umständen (bei bester Präparationsmethode, intensiven Erregung und Beobachtung mit einem lichtstarken Spektroskope genügender Dispersion) genauen Messungen zugänglich sind.

Besonders eingehend hat sich R. Tomaschek¹⁾ mit den Erdalkaliphosphoren der seltenen Erden beschäftigt und das Gefundene dazu verwertet, um das Bild vom Aufbau der Phosphoreszenzzentren und des Mechanismus des Phosphoreszenzvorganges, wie es bereits Lenard gegeben hat, zu verfeinern und zu erweitern. Der Verf. hat sich auch seit einigen Jahren mit Phosphoren der seltenen Erden beschäftigt und es decken sich seine experimentellen Ergebnisse zum größten Teil mit jenen des Hrn. Tomaschek.

Bis vor kurzem waren die Phosphore der seltenen Erden die einzigen bekannten Körper, welche im Dauernachleuchten ein scharf begrenztes diskontinuierliches Spektrum emittieren. Erst L. Vegard²⁾ fand, daß auch einige gefrorene Gase, mit Kathodenstrahlen erregt, anhaltend nachleuchten und dabei im spektral zerlegten Phosphoreszenzlicht linienähnliche schmale Banden zeigen.

1. Darstellung der Samariumsulfidphosphore.

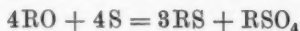
a) Erdalkalisulfidphosphore.

Die Ausgangsmaterialien wurden von der Firma E. de Haen bezogen als „purissimum“, das Samarium als Oxalat, welches durch heftiges Glühen an der Luft zu Sm_2O_3 zersetzt, dann in das Nitrat übergeführt und als alkoholische Lösung mit bekanntem Samariumgehalt Verwendung fand. Die Herstellung der Phosphore erfolgte durch inniges Vermengen der notwendigen feinst pulverisierten Substanzen mit dem entsprechenden Erdalkalioxyd und Schwefel in der Reibschale und Glühen des Gemenges im bedeckten Porzellantiegel im elektrischen Ofen bei etwa 800–900° C. Vor allem wurde auf die möglichst gleichmäßige Verteilung des Samariums im

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 109. 1924.

2) L. Vegard, Handbuch der Radiologie 6. S. 591. 1925.

Phosphore bedacht genommen und zu diesem Zwecke zuerst die gewogene Menge des schmelzbaren Zusatzes mit dem bestimmten Volumen alkoholischer Samariumnitratlösung befeuchtet, dann etwas mehr als der zur Überführung des Erdalkalioxydes in das Sulfid nach der Gleichung:



erforderliche Schwefel zugegeben und alles bis zur Trockne innigst verrieben, hierauf die entsprechende Menge des jeweiligen Erdalkalioxydes zugesetzt und nochmals bestmöglichst gemengt und verrieben. So gelangt das Samarium in engste Verbindung mit dem Zusatz, welcher geschmolzen, das gebildete Erdalkalisulfid durchdringt und die gleichmäßige Verteilung des Samariums gewährleistet. Bei einigen Präparaten wurde dem Gemenge etwas reinste Reisstärke zugesetzt, etwa 0,1 g auf 1 g Erdalkalioxyd, wodurch immer eine günstige Wirkung auf die Intensität des Nachleuchtens erzielt wurde, zweifellos infolge Reduzierung des vorhandenen Sulfates zum Sulfid. Die besten Sulfidphosphore hatten folgende Zusammensetzung:

3,2 g CaO + 1,85 g S + 0,08 g LiF + 0,3 g Stärke
+ 0,03 mg Sm — 20 Min. Gelbglut,

3,0 g SrO + 1,2 g S + 0,08 g LiF + 0,3 g Stärke
+ 0,2 mg Sm — 20 Min. helle Rotglut,

5,4 g BaO + 1,16 g S + 0,1 g NaF + 0,05 g KF
+ 0,5 mg Sm — 10 Min. Rotglut.

b) Magnesiumsulfidphosphore.

Die Darstellung des Magnesiumsulfidphosphors erfolgte nach dem Verfahren von E. Tiede und A. Schleede¹⁾, nur wurde statt des mit Schwefelkohlenstoffdampf gesättigten Stickstoffstromes reiner, vollständig wasserfreier Schwefelkohlenstoffdampf in einer Quarzröhre über glühendes, mehrfach gereinigtes Magnesiumsulfat geleitet. Zu diesem Zwecke wurde eine Retorde mit Schwefelkohlenstoff im Wasserbad auf etwas über 46° C erwärmt und die Geschwindigkeit des ausströmenden Dampfstromes durch Änderung der Temperatur des Bades mit einer kleinen Gasflamme reguliert.

1) E. Tiede u. A. Schleede, Ann. d. Phys. 67. S. 573. 1922.

Alle diese zumeist in Kuchenform zusammengebackenen Phosphore werden noch heiß in einer Reibschale zu kleinen Stückchen zerschlagen, durch Sieben vom feinen Pulver, welches, wie bekannt, zufolge der beim Zerreiben erlittenen Druckwirkung nicht mehr über die ursprüngliche Leuchtfähigkeit verfügt, getrennt und in gut getrocknete und gereinigte Glasröhrchen eingeschmolzen. Durch rasches Arbeiten konnte der schädliche Einfluß der Luftfeuchtigkeit fast ganz ausgeschaltet werden, so daß solche Präparate auch nach Jahren fast keine Verminderung ihrer Leuchtfähigkeit erkennen ließen.

2. Beobachtungsverfahren.

Zur Erregung diente eine mit etwa 11 Amp. Stromstärke brennende Gleichstrom-Kohlenbogenlampe, deren Licht einen 6 cm dicken planparallelen Wassertrog mit entsprechend konzentrierten Farbstofflösungen (Methylenblau und Chromotrop) gefüllt als Filter passierte und durch zwei plankonvexe Glaslinsen konvergent gemacht wurde. Später benützten wir auch das Licht einer kleinen Quarz-Quecksilberdampflampe und einer Wolframbogenlampe, als Lichtfilter Blau-Uviolglas.

Um möglichst alle für die Erregung wirksamen Strahlen auf eine kleine Phosphorfläche zu konzentrieren, wurde ein Lichtsammeltrichter angefertigt. Dieser bestand aus einem kleinen geraden Hohlkegel aus Kupferblech, innen stark versilbert und auf Hochglanz poliert, dessen Spitze unter einem Winkel von 45° abgeschnitten ist. Die Dimensionen sind dabei so gehalten, daß der von der Lampe ausgehende Strahlkegel vom blauen Lichte den gleichen Öffnungswinkel besitzt wie der Kegel (Fig. 1). Der Trichter muß derart montiert sein, daß er genau mit dem Lichtkegel zentriert eingestellt werden kann und in der Richtung der Achse verschiebbar ist. Alle etwas mehr oder weniger brechbaren Strahlen treffen somit zum Teil auf die versilberte Innenfläche auf und werden durch einfache oder mehrfache Reflexion auf den knapp vor der Öffnung des Trichters befindlichen Phosphor geworfen und somit auch für die Erregung nutzbar gemacht. Durch Vor- und Rückwärtsverschiebung wird auf bestmögliche Erregung eingestellt. Die Versuchsanordnung ist aus der Figur zu ersehen. Ein weiterer Vorteil des Lichtsammeltrichters besteht auch darin, daß bei Verwendung einer Bogenlampe als Licht-

quelle das Flackern und Zucken des Lichtes, verursacht durch die ungleichmäßige Verbrennung der Kohlenkerzen, was sich sonst bei den Beobachtungen sehr unangenehm bemerkbar macht, nicht mehr störend empfunden wird, da kleine Veränderungen im Strahlengang durch die Reflexionen korrigiert werden.

Die Beobachtung des Phosphoreszenzspektrums wurde immer während dauernder Belichtung vorgenommen, nachdem

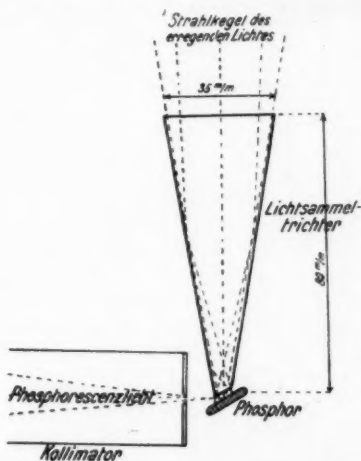


Fig. 1. Versuchsanordnung bei Phosphoreszenzerregung mit Benutzung eines Lichtsammeltrichters.

ein für allemal konstatiert wurde, daß im Nachleuchten das Spektrum keine Änderung erleidet. Dazu diente ein Spektroskop der Firma Schmidt & Haensch mit einseitig verschiebbarem Spalt, Rutherfordprisma, Skalenrohr mit Wellenlängenskala und Vergleichsprisma. Die Beleuchtung der Skala erfolgte mit einem Glühlämpchen, dessen Helligkeit in weiten Grenzen variiert werden konnte. Dies war unbedingt nötig, um auch die Lage der schwächsten Banden, welche sonst bei heller Skalenbeleuchtung unsichtbar blieben, bestimmen zu können.

Zur Kontrolle der Ablesung an der Wellenlängenskala wurde mit Hilfe des Vergleichsprismas jeweilig ein bekanntes

passendes Funkenspektrum knapp unter dem Phosphoreszenzspektrum im Gesichtsfelde zur Erscheinung gebracht und verglichen.

Zur Vergleichung der Spektren zweier Phosphore miteinander wurden solche von möglichst gleicher Intensität und Korngröße im selben Glasrohr vorsichtig übereinander geschichtet und so exponiert, daß die Spektren beider gleichzeitig gesehen werden konnten.

3. Die Spektren der Sulfidphosphore.¹⁾

Alle Sulfidphosphore zeigen im Emissionsspektrum eine typische dreiteilige Gruppierung (Fig. 2). Die erste, langwelligste Teilgruppe α_a besteht aus zwei bzw. drei Doppel-

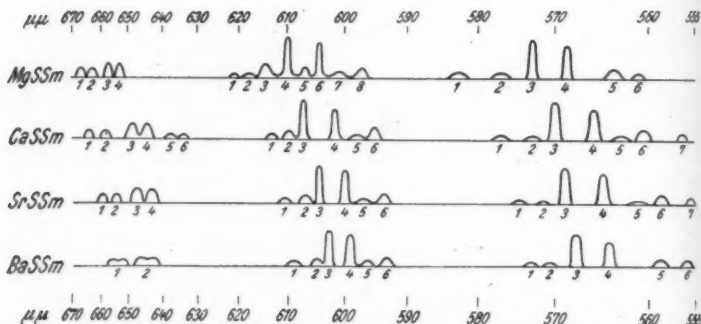


Fig. 2. Lumineszenzspektren vom Samarium in den Sulfiden des Mg und der Erdalkalien. Als Ordinate ist die beiläufige Intensität in willkürlichen Einheiten aufgetragen.

banden, jede Bande etwa 40—60 Å.-E. breit. Am schwächsten ist jene Doppelbande, welche gegen Violett zu liegt und bisher nur beim CaSSm-Phosphor beobachtet werden konnte, —

1) Dem bisherigen Gebrauche gemäß werden die schmalen linienähnlichen Banden als „Linien“ bezeichnet werden, trotzdem diese bei gewöhnlicher Temperatur kaum als solche angesprochen werden dürften, da ihre Breite zumeist größer als der bekannte *D*-Linienabstand ist. Es wird auch die Tomascheksche Einteilung beibehalten, wonach das ganze Emissionsspektrum als „Gruppe α “, die ausgezeichneten Häufigkeitsstellen als „Teilgruppe *a*, *b* und *c*“ bezeichnet werden entsprechend den Ausdrücken „Banden“ und „Teilbanden“.

stärker ist die langwelligste und am hellsten erscheint die in der Mitte gelegene.

Die mittlere Teilgruppe α , bildet eine Dublette im Orangerot, bestehend aus zwei hellen, nur 3–10 Å.-E. breiten Linien, zu beiden Seiten mit je zwei breiteren diffusen Linien als Satelliten, so daß man für den ersten Moment den Eindruck gewinnt, es handle sich um eine im gewaltigen Magnetfelde aufgespaltene Spektrallinie. Beim MgSSm-Phosphor zeigt sich noch zwischen den langwelligen Satellitenpaar ein breiter, schwacher Streifen (als $b-2$ in der Fig. 2 bezeichnet) und fast in der Mitte der Hauptbanden (Dublette) eine ziemlich helle Linie $b-5$, welche bei genügend schmalem Spalte deutlich zu sehen ist.¹⁾

Die dritte Gruppe α_c im Grüngelb hat ähnliche Struktur wie die im Orangerot. Eine Dublette als Hauptlinie, zu beiden Seiten je zwei lichtschwächere diffuse Satelliten. Beim MgSSm-Phosphor fehlt hier die Mittellinie, dafür erstet aber beim Ca- und Sr-Phosphor zwischen den Linien $c-4$ und $c-6$ ein breites lichtschwaches diffuses Band $c-5$, welches besonders beim SrSSm-Phosphor schwer und nur bei intensivster Erregung zu sehen ist. In dieser $\alpha-c$ -Gruppe macht sich ganz besonders der verschiedene Charakter jeder einzelnen Linie, zumal bei Phosphoren mit wenig Metallgehalt, auffallend bemerkbar, wonach die korrespondierenden Linien der verschiedenen Phosphore nicht nur ihrer relativen Lage wegen, sondern auch zufolge ihrer eigenartigen Struktur leicht zu identifizieren sind. Von der Dublette z. B. ist $c-4$ breiter, lichtschwächer und diffus, $c-3$ intensiver, schmal und ziemlich scharf; ähnliche Unterschiede sind auch bei den Satelliten zu bemerken, was andeutungsweise auch in Fig. 2 zu Ausdruck kommt. Sehr gut ist an dieser Figur auch die Verschiebung der Hauptdubletten zu sehen, wobei gleichzeitig der Dublettenabstand immer kleiner wird. Die Satelliten zeigen im allgemeinen dasselbe Verhalten; die Größe dieser Verschiebungen ist für

1) R. Tomaschek glaubt, jede Linie dieser Dublette des MgSSm-Phosphors als Doppellinie, bestehend aus je zwei scharfen Linien im Abstände von $0,6 \mu$ voneinander ansprechen zu müssen. Nach meinen Beobachtungen liegen einfache schmale Banden vor. Jedenfalls war die hier aufgefundene, zwischen den Hauptlinien $b-4$ und $b-6$ liegende schmale Bande $b-5$ die Ursache der Täuschung.

verschiedene Linien verschieden. Weiter bemerkt man, daß von den Hauptdubletten aller Sulfidphosphore immer die Bande mit größerer Wellenlänge größere Intensität und Schärfe besitzt und endlich, daß alle Linien mit höherem Molekulargewicht der Grundsubstanz etwas breiter und verwachsener werden. Die Lage der einzelnen Linien gibt Tab. 1 in $\mu\mu$ an, daneben in Klammer die von Hrn. Tomaschek veröffentlichten Werte.

Tabelle 1.

Phosphor ¹⁾ :		MgS	CaS	SrS	BaS
Teilgruppe	Linie Nr.	beobachtete Wellenlänge in $\mu\mu$:			
a	1	667	665 (668—664,5)	660 (661)	658—650 (658—661)
	2	663	658 (663—656,5)	654 (656)	639—648 (640—649)
	3	657 (656)	649 (654—648,5)	647 (647)	
	4	653 (652)	644 (647—642,5)	643 (642)	
	5		637		
	6		633		
b	1	622	613,5 (616)	610,5 (611)	609 (608—610)
	2	618	609 (611)	606	604
	3	614	606,5 (608)	604,0 (605)	602,5 (603,5)
	4	610 (610,5)	601,5 (601,5)	600,0 (600)	599 (599,5)
	5	606,5	598 (598)	597 (597)	596 (596)
	6	604 (604,5)	595 (595,5)	593,5	593 (593)
	7	601			
	8	597,5			
c	1	583	577 (577,2)	574,5 (574)	573 (573,5)
	2	577	572,5 (573)	571,5	571 (571,5)
	3	573,5 (573,5)	570,0 (570)	569 (568)	567,5 (568)
	4	568,5 (569)	565,5 (566)	564,5 (564,5)	564,0 (564)
	5	563,5	562,5 (563)	561	558,5 (558)
	6	559	560,5 (561)	558,5 (559)	556 (556)
	7		556,5 (556,7)	555,5 (555)	

Die Fig. 3 zeigt im Bereiche der Hauptdubletten mittels Schaulinien die Verschiebung als fast lineare Funktion des Molekulargewichtes des Erdalkalisulfides, während sich beim Magnesiumsulfid das abweichende Verhalten des Magnesiumsulfids zeigt.

1) Die Numerierung der Linien ist dieselbe wie in Fig. 2. Die Hauptdubletten sind fett gedruckt. Bei Linien, welche bereits R. Tomaschek aufgefunden hat, wurden dessen Wellenlängenbestimmung in Klammern beige setzt.

siums gegenüber der Erdalkalien in einem Knick zu erkennen gibt.

Daß der ganze Komplex des diskontinuierlichen Spektrums als eine Bande im Sinne Lenards funktioniert, ersieht man aus folgendem: Die verschiedensten schmelzbaren Zusätze bewirken immer das Erscheinen aller drei Teilgruppen; wird nun ein Samariumphosphor mit günstigstem Metallgehalt zuerst mit schwachem, dann immer stärker werdendem erregenden Licht bestrahlt, so erscheinen, beobachtet während der Er-

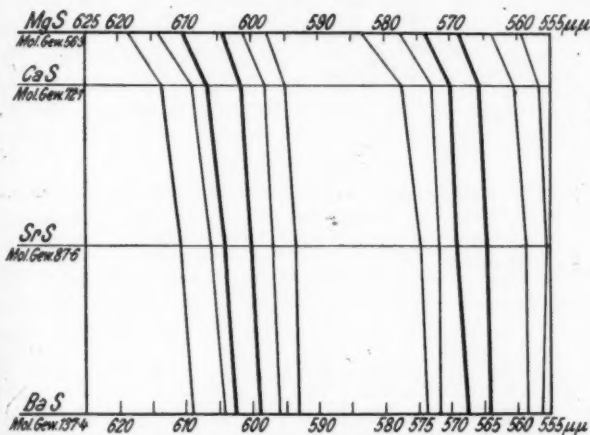


Fig. 3. Schaulinien zur Darstellung der Violettverschiebung der Phosphoreszenzbanden der Samariumsulfidphosphore als Funktion des Molekulargewichtes der Grundsatzsubstanz.

regung, zuerst die starken Hauptdoublets der Teilgruppe α -b und α -c schwach, werden entsprechend der Zunahme des erregenden Lichtes heller und deutlicher, bald tritt auch die α -a-Gruppe auf und die hellsten Satelliten, endlich bei intensivster Erregung auch die allerschwächsten Banden. Die gleiche Art des Anklingens ist zu beobachten, wenn bei gleichbleibender Intensität des erregenden Lichtes während der Bestrahlung ein Samariumphosphor bis zur günstigsten Temperatur erhitzt wird, jedoch unter der Voraussetzung, daß die Lichtstärke nicht an und für sich schon den Phosphor bei Zimmertemperatur bis zum Erscheinen aller Banden erregt. Das gleiche Bild des Anklingens, das bei ein und demselben Phosphor

durch Variation der Temperatur bei gleichartiger Anregung statthat, zeigt sich in der Art des Auftretens der Linien, wenn Temperatur und erregende Lichtintensität konstant gehalten werden, jedoch der Samariumgehalt im Phosphor bei sonst gleichen Herstellungsbedingungen (Zusatz, Glühdauer usw.) variiert wird. Wie diese Beziehungen zur quantitativen Bestimmung des Samariums verwendet werden können, wird in einer späteren Arbeit gezeigt werden. Eine Ausnahme in bezug auf den Temperatureinfluß scheint der MgSSm-Phosphor zu machen, welcher schon bei Zimmertemperatur optimale Intensität zeigt und diese ohne merkliche Veränderung bis etwa 300° C bewahrt. Tab. 2 gibt für einige untersuchten Phosphore nebst Daten über Farbe, Dauer und Intensität des Nachleuchtens auch die günstigste Temperatur und die obere Temperaturgrenze an.

Tabelle 2.

Art	Eigenfarbe des Phosphors	Nachleuchten ¹⁾			Günstigste Beobachtungstemperatur ²⁾ ° C	Obere Temperaturgrenze ³⁾ ° C	Bemerkung
		Farbe	Intensität ³⁾	Durchschnittliche Dauer des Abklingens bis zur Intensität 1			
MgSSm	zart rosa oder gelblich	karmesinrot	6	50 Sek.	18°	über 360°	Beim Erhitzen wird der reine Phosphor gelblich und verliert an Intensität
CaSSmLi	weiß	orange	7	28 Min.	180–240°	etwas über 360°	
SrSSmLi	gelblich-weiß	gelb-orange	7	26 Min.	140°	276–280°	
BaSSmK	gelblich-weiß	goldgelb	7	6 Min.	120°	135–140°	
[CaSr]SSm + LiF 1 3 0,07 (30)	gelblich-weiß	gelb-orange	8	1 Stunde	etwa 160°	etwa 340°	

4. Beeinflussung der relativen Intensitäten der einzelnen Linien und deren Erklärungsmöglichkeiten.

Untersucht man die Intensitäten der einzelnen Linien, so fallen besonders bei den Ca- und Sr-Phosphoren große Unter-

1) Nach Erregung mit Tageslicht bei Zimmertemperatur.

2) Etwa 1 Sek. nach Erregung, gemessen schätzungsweise nach der von P. Lenard benützten 8stufigen Skala.

3) Während Belichtung mit Ultraviolett.

schiede auf, wenn mit Licht verschiedener Beschaffenheit erregt wird, so z. B. ist das Hauptdublett der Teilgruppe $\alpha-c$ bei Erregung mit Kohlenbogenlicht viel heller als das der Teilgruppe $\alpha-b$, während bei Erregung mit einer Quarzquecksilberdampflampe oder mit einer Wolframbogenlampe das Umgekehrte eintritt.¹⁾ Es scheint auch das Verhältnis der Intensitäten der einzelnen Banden untereinander zum Teil von der Art und Menge des schmelzbaren Zusatzes abzuhängen, soweit okulare Schätzungen es beurteilen lassen. (Dabei wurden alle Beobachtungen bei Zimmertemperatur unter möglichst gleichartigen Bedingungen vorgenommen.) Endlich wurden auch relative Helligkeitsänderungen einzelner Linien beim Erhitzen beobachtet, so z. B. wird in der Nähe des oberen Momentanzustandes in der Teilgruppe αc die diffuse Linie $c-4$ der Hauptdublette sehr lichtschwach, während gleichzeitig der Satellit $c-6$ diese jetzt an Intensität übertrifft. Bei aufmerksamer Beobachtung ergibt es sich somit, daß den einzelnen Linien trotz ihrer vorher beschriebenen Zusammengehörigkeit doch eine gewisse Selbstständigkeit zukommt.

Für dieses merkwürdige Verhalten der Samarium-Erdalkalisulfidphosphore gibt es jedenfalls folgende zwei Erklärungsmöglichkeiten: Nach der ersten müsse das ganze Emissionsspektrum nicht als eine einzige Bande aufgefaßt werden, sondern als mehrere, aber schwer zu trennende diskontinuierliche Banden, wie sie z. B. beim Praseodym bereits bekannt und daselbst sehr leicht zu unterscheiden sind. Die Erregungsverteilung dieser einzelnen Samariumbanden müssen sehr nahe beieinander liegen und machen sich auch die schmelzbaren Zusätze durch die jeweilig etwas größere oder geringere Intensität der einzelnen Linien kaum bemerkbar. Da ein Unterschied in der Dauer des An- und Abklingens bei Zimmertemperatur infolge der geringen Intensität der einzelnen Linien bisher nicht festgestellt werden konnte, könnte zur Trennung

1) Diese Intensitätsänderung wurde an einem Samariumphosphor bereits von Kowalsky und Hauer beobachtet. Eine Erklärungsmöglichkeit sieht Hr. Tomaschek in einer lokalen Temperaturerhöhung der Zentren (Ann. d. Phys. 75. S. 572. 1924). Dabei ist es jedoch schwer einzusehen, weshalb gerade nur gewisse Linien heller werden sollten und nicht alle zugleich, wenn doch das ganze Spektrum als eine Bande aufgefaßt wird.

der einzelnen Banden nur noch das beobachtete verschiedene Temperaturverhalten der Linien nahe dem oberen Momentanzustande herangezogen werden.

Eine zweite, ganz plausible Erklärung dieser Intensitätsschwankungen einzelner Linien, verursacht sowohl durch die Erregung mit verschiedenartigem Lichte wie auch durch die Temperaturänderungen des Phosphors, führt zum Schluß, daß das verwendete Samarium nicht ein einheitliches Element, sondern ein Gemenge mindestens zweier Elemente ist, welche in dem Phosphor, jedes für sich, ein eigenes spezifisches Spektrum besitzen. Es wäre dann das beobachtete Spektrum mehreren Metallen zugehörig, von denen jedes eine etwas andere Erregungsverteilung und Temperaturverhalten besäße, wodurch die Erscheinung ganz ungezwungen verständlich würde. Dabei wäre wohl an jene seltenen Erden zu denken, die bisher auf ihre Aktivität noch nicht untersucht, oder überhaupt noch unbekannt sind, z. B. Eu, Ds, Tu und Ho oder das Element mit der Atomnummer 61. Vergleichende Beobachtungen an Phosphoren mit Samarium verschiedener Herkunft, eventuell unter Berücksichtigung der Erregungsverteilung und Temperaturverhalten jeder einzelnen Linie würde hierüber nähere Auskunft geben können.

5. Sauerstoffphosphore und deren Emissionsspektren. Darstellung lumineszierender Oxyde des Berylliums und Magnesiums.

Um auch die Emissionsspektren der Samariumoxydphosphore untereinander vergleichen zu können und um zu sehen, ob sich bei diesen ähnliche Gesetzmäßigkeiten ergeben würden, wurde versucht, außer den bereits gut bekannten CaOSm-Phosphor auch jene der übrigen Erdalkalien, sowie des Magnesiums und des Berylliums zu erzeugen. Einige Versuche, das Herstellungsverfahren für Erdalkalisauerstoffphosphore nach F. Schmidt¹⁾ auch beim MgO und BeO anzuwenden, ergaben keine brauchbaren Präparate, jedoch gelang es, die als notwendig erkannte innigste Vermengung und Annäherung der Bestandteile auf folgende Art zu erreichen.

Es wurden die Chloride $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ im destillierten Wasser gelöst und mit der entsprechenden

1) Ferd. Schmidt, Ann. d. Phys. 63. S. 289. 1920.

Menge Samarium (gewöhnlich auf 1 g MgCl_2 bzw. BeCl_2 , 0,8 mg Sm) versetzt. Diese Magnesiumchloridlösung wurde als solche allein, die Berylliumchloridlösung noch mit einem Zusatz von LiCl , NaCl oder CsCl und zwar auf 1 g BeCl_2 6 mg des Salzes — zur Trockne verdampft und langsam bis zur Rotglut erhitzt. Bei höherer Temperatur wird Wasser und Salzsäure abgegeben, es bleibt MgO bzw. BeO zurück. Während bei den Berylliumoxydphosphoren sich die Zugabe verschiedener schmelzbarer Zusätze als sehr günstig erwiesen hat, gelang es beim Magnesiumoxyd nicht, damit lumineszierende

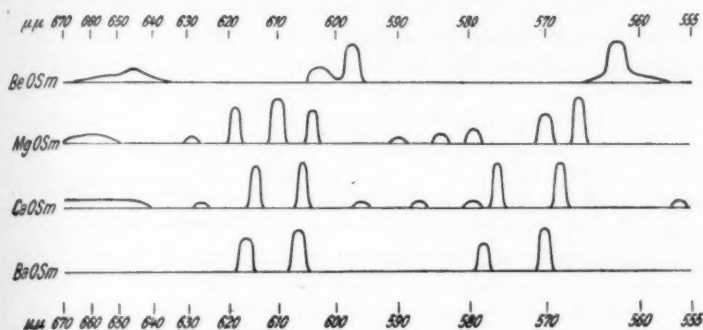


Fig. 4. Lumineszenzspektren vom Samarium in den Oxyden des Be, Mg und der Erdalkalien. Ordinaten wie in Fig. 1.

Präparate zu erhalten. Wurde jedoch das Magnesiumchlorid ($\text{MgCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$) nur so lange geglüht, bis die Umwandlung zu Magnesiumoxyd gerade nicht ganz beendet war und die restlichen Spuren von MgCl_2 als schmelzbarer Zusatz wirkten, so gelang es, gut lumineszierende Präparate zu erhalten. Nach einigen Vorversuchen kann man bald die günstigste Glühdauer finden, sie richtet sich nach der verarbeiteten Menge, Ofentemperatur, Tiegelform usw. Bei den BeOSm -Phosphoren hat die Glühdauer wenig Einfluß, auch bleiben diese an der Luft völlig unverändert, wogegen die MgOSm -Phosphore wegen des restlichen MgCl_2 sehr hygroskopisch sind und deshalb gut eingeschlossen werden müssen. Beide bilden weiße, ziemlich lockere, krümelige Massen, welche nach Erregung 10–15 Sek. schwach grünlichgelb nachleuchten. Beobachtet man während der Erregung, so erscheint im Spektroskop sehr hell das aus

schmalen Banden bestehende Spektrum in einer Anordnung, wie es Fig. 4 darstellt. Betrachtet man Fig. 4 im Zusammenhang mit Fig. 2, so zeigt es sich, daß die Spektren der Sauerstoffphosphore im allgemeinen ähnlichen Charakter tragen wie die Sulfidphosphore. So ist vor allem die typische dreiteilige Gruppierung vorhanden, nur kommt diese hier nicht so zur Geltung, weil z. B. das schärfere Hervortreten der Satelliten, die Auflösung der langwelligsten Gruppe usw. jedenfalls infolge zu geringer erregender Intensität noch nicht gelang.

Als weitere Charakteristik treten in den Teilgruppen α_3 und α_2 als stärkste Hauptbanden gleichfalls die Dubletten auf. Die anderen Regelmäßigkeiten, welche bei den Sulfidphosphoren so schön zum Ausdruck gebracht sind: die Bandenverschiebung, das sich engere Zusammenschließen und zum Teil auch die Zunahme der Schärfe und Intensität in Abhängigkeit vom Molekulargewicht der Grundsubstanz ist auch bei den Oxydphosphoren vorhanden, *aber im entgegengesetzten Sinne, gleichsam als spektroskopisches Spiegelbild* der Sulfidphosphore! Für die Satelliten, von denen freilich bislang nur wenige aufgefunden wurden und zu bestimmen waren, konnte noch keine Gesetzmäßigkeit gefunden werden.

Die in der Gruppe β beim MgSSm-Phosphor eingetretene Unregelmäßigkeit — das Erscheinen eines Satelliten zwischen den Hauptdubletten — ist beim MgOSm-Phosphor noch auffallender geworden. Bei vergleichender Beobachtung der CaOSm- und SrOSm-Spektren wurde von R. Tomaschek wohl ein Verwaschenwerden des letzteren gegenüber des ersteren konstatiert, Lagenveränderungen der Banden jedoch nicht mit Sicherheit festgestellt¹⁾, wogegen bei den BaOSm-Phosphoren zwar ein eigenartiges Spektrum gefunden wurde, jedoch nicht bei Licht-, nur bei Kathodenstrahlenerregung. Es ist mir nun gelungen einen im Lichte der U. V.-Bogenlampe erregbaren BaOSm-Phosphor herzustellen, an dem zwar lichtschwach, doch unzweifelhaft die Hauptdubletten beobachtet werden konnten. Da hierbei ein weiter Spalt verwendet werden mußte und die Intensität des erregenden Lichtes zum deutlichen Hervortreten des Phosphoreszenzspektrums nicht genügte, war nur so viel festzustellen, daß die Hauptbanden in nächster Nähe der analogen CaOSm-Banden zu suchen sind. Die vermutliche

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. I. S. 119. 1924.

Lage derselben und ihre relativen Intensitäten sind aus Fig. 4 zu ersehen. Der BaOSm-Phosphor hat folgende Zusammensetzung: BaCO_3 3 g, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 1 g, Li_2CO_3 0,05 g, Sm 0,25 mg, 20' Rotglut.

Bei den neu aufgefundenen Phosphoren wurden folgende Banden beobachtet:

λ $\mu\mu$

BeOSm.

640—650 mittelstarkes Band, Maximum bei 645 $\mu\mu$, verwaschene Ränder bis 635 und 665 $\mu\mu$.

602—605 stark, im diffusen Zusammenhang mit folgendem Band.

595—598 sehr stark, ziemlich scharf.

558—564 diffuses Band, darin gut abgegrenzte starke Bande von 561—563 $\mu\mu$.

MgOSm.

650—670 schwaches diffuses Band.

628—680 sehr schwaches diffuses Band.

617—620 stark, diffuses Band.

609—611 stark, verwaschen.

603—604 stark, ziemlich scharf.

589—591 sehr schwach, diffus.

583—585 schwach diffus.

579—581 etwas stärker als vorhergehendes, diffus.

569—571 mittelstark, diffus.

565—566 sehr stark, ziemlich scharf.

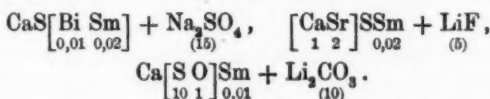
Der Versuch, einen CaO-Phosphor zu erregen, mißlang mangels der dazu notwendigen Intensität des U. V.-Lichtes. Die Zeichnung dieses Spektrums in Fig. 4 wurde nach vorhandenen Beschreibungen gemacht¹⁾, leider waren nirgends die relativen Intensitäten der einzelnen Banden der Dubletten angegeben.

6. Ergebnis aus dem Vergleich der S- und O-Phosphore.

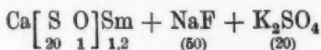
Zu den vorliegend angeführten Lageänderungen der Phosphoreszenzbanden konnte in bezug auf Richtung, Regelmäßigkeit und Größe derselben bei Phosphoren mit anderen Schwermetallen kein Analogon gefunden werden. Was bedingt nun

1) R. Tomaschek, a. a. O.; G. Urbain, Ann. d. Chem. u. Phys. 18. S. 222. 1909.

die Gattungsatome und die wirksamen Metalle der Reihenfolge nach mit ihren chemischen Symbolen in drei Gruppen geordnet, anzuschreiben. Unter den Symbolen der 1. und 2. Gruppe setzt man, wo es zum Verständnis notwendig erscheint, das Mengenverhältnis der Grundsubstanzen zueinander, unter der 3. Gruppe die in Milligramm ausgedrückte, auf 1 g Grundsubstanz kommenden Metallmengen, am Ende fügt man die Formel für den schmelzbaren Zusatz bei und darunter in Klammern wiederum das Gewicht in Milligramm, bezogen auf 1 g Grundsubstanz. So kann mit einem Blick die Zusammensetzung des Phosphors übersehen werden, z. B. an den nachstehenden Formeln je eines Metall-, Grundmetall- und Gattungsmischphosphors:



An Mischphosphoren wurden schon mancherlei Erscheinungen bemerkt, so z. B. fand Lenard¹⁾ ein Zurückdrängen der Phosphoreszenz geringer Spuren eines Metalles bei Gegenwart eines anderen in größerer Menge vorhandenen und daß dauernde Banden die weniger dauernden schwächen. R. Tomaschek²⁾ untersuchte Gattungsmischphosphore der Formel:



und fand ihr Verhalten in mancher Beziehung anders als die der einfachen Phosphore. Mischphosphore eignen sich besonders gut zu Untersuchungen, wenn analoge Banden verschiedener Metalle unter ganz gleichen Bedingungen (Temperatur, Dielektrizitätskonstante usw.) beobachtet werden müssen, deshalb benutzte F. Schmidt³⁾ bei seinen Arbeiten einen Metallmischphosphor $\text{CaS} \left[\begin{smallmatrix} \text{Cu} & \text{Mn} \end{smallmatrix} \right] + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaF}_2$. Eine systematische gründliche Untersuchung der Mischphosphore steht noch aus. Ich versuchte nun, aus spektroskopischen Beob-

1) P. Lenard, Ausleuchtung und Tilgung. Heidelberg A 8. III. S. 32. Note 217.

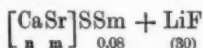
2) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 127. 1924.

3) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 74. S. 368. 1924.

achtungen an Sulfidmischphosphoren auf die chemische Konstitution der Zentren zu schließen.

Angenommen, daß jedes Zentrum eine bestimmte chemische Verbindung ist oder wenigstens eine solche enthält und an deren Aufbau auch Atome des Grundmaterials teilnehmen, so müßte sich in einem solchen Molekül bei einem Kalziumsulfidphosphor die Kalziumatome durch das chemisch außerordentlich ähnliche Strontiumatom ersetzen lassen; natürlich würde ein so gebildetes Zentrum ein etwas anderes Spektrum emittieren, da verschiedene chemische Verbindungen niemals ein völlig gleiches Emissionsspektrum besitzen.

Ich habe Mischphosphore der Zusammensetzung



dargestellt derart, daß noch vor der chemischen Reaktion entsprechende Mengen CaO und SrO mit dem notwendigen Quantum Schwefel und dem vorpräparierten Zusatz verrieben und dann erst geglüht wurden.

Im Phosphoreszenzspektrum dieser Grundmetallmischphosphore erscheinen *nicht die Banden des CaSSm und SrSSm-Phosphors gleichzeitig nebeneinander, sondern es wird nur ein einfaches Spektrum emittiert*, im Aussehen und dem Charakter nach ganz gleich beschaffen wie die der einfachen Phosphore, nur, entsprechend der prozentualen Zusammensetzung der Grundmasse etwas verschoben, doch so, daß es eine bestimmte Lage zwischen den normalen Spektren der einfachen Phosphore einnimmt.¹⁾ Vermengt man dagegen CaSSm und SrSSm-Phosphore im fein pulverisiertem Zustande, so zeigen diese „Gemengphosphore“ (nicht Mischphosphore!), wie zu erwarten, die Spektren der Einzelphosphore unbeeinflusst voneinander in voller Reinheit. Die Hauptdubletten im Grüngelb und Orange sind deutlich getrennt und steht die Intensität der einzelnen Linien in Abhängigkeit von der Menge und Intensität der zugehörigen Phosphore. Wie man sieht, sind diese „Gemengphosphore“ grundsätzlich verschieden von den „Mischphosphoren“.

1) Soweit bisher die Untersuchungen reichen, scheinen die Schwingungszahlen der Intensitätsmaxima der Banden sich nicht linear mit der prozentuellen Zusammensetzung der Phosphore zu ändern.

Die Intensität und Dauer des Nachleuchtens ist bei den Mischphosphoren größer, besonders gut zeigen sich jene, die CaS und SrS im Verhältnis 1:3, 1:2 oder 1:1 enthalten. (Ähnliche Intensitätszunahme findet sich auch z. B. beim $[\text{CaSr}]_{1\ 2}^{\text{Bi}} + \text{Na}_2\text{SO}_4^{(40)}$) Die einzelnen Linien sind zwar etwas breiter, aber auch bei engstem Spalt, bei dem die D-Linien getrennt haarscharf zu sehen sind, macht sich doch keine Spur einer Auflösung bemerkbar. Die relativen Intensitäten der einzelnen Banden untereinander scheint bei einfachen Phosphoren nicht wesentlich anders zu sein. Die Temperaturlage dieser Mischphosphore und zwar die günstigste Temperatur und die obere Temperaturgrenze liegen zwischen denjenigen der Endglieder (CaSSm und SrSSm), der obere Momentanzustand etwas höher verschoben, wie es auch zufolge der größeren Intensität zu erwarten ist. Tab. 2 zeigt einige Eigenschaften einfacher Sulfidphosphore und eines Mischphosphors.

Bemerkenswert sind die an Mischphosphoren leicht zu beobachtenden relativen Helligkeitsänderungen einzelner Linien beim Erhitzen, so z. B. das Hellerwerden eines Satelliten gegenüber der benachbarten diffusen Hauptlinie, wie es bereits unter 4. beschrieben wurde.

8. Einfluß inaktiver Stoffe auf die Phosphoreszenz. Zusammenhang zwischen Luminessenzspektrum und chemischer Konstitution.

Wir haben also in den SrCaSSm-Phosphoren unzweifelhaft Verbindungsglieder zwischen den SrS- und CaSSm-Phosphoren gefunden. Würde es sich hier nur um eine Wirkung des Grundmaterials in der Art eines Lösungsmittels handeln, so müßten sich auch bei Zugabe anderer Stoffe die Lage der Linien ändern, was aber niemals zu beobachten war. Es wurden Phosphore mit großen Mengen (bis zu 50 Proz. des Gewichtes) inaktiven weißen Füllmaterial (MgO, ThO₂ usw.) hergestellt, dabei wohl ein Einfluß auf die Intensität und Schärfe wahrgenommen in dem Sinne, daß Stoffe mit kleinem Molekulargewicht Intensität und Schärfe der Banden mehr zu schädigen schienen als jene mit hohem; die Lage der Banden aber blieb immer unverändert. Man muß daher folgern, daß die spektrale Lage der analogen Phosphoreszenzbanden den Zusammenhang mit der chemischen Konstitution des Phosphors zum Ausdruck bringt und zwar

auch derart, daß der Ersatz eines jeden Kalziumatoms im wirksamen Zentrum eines CaSSm-Phosphors durch ein Strontiumatom bzw. eines jeden Strontiumatoms im wirksamen Zentrum eines SrSSm-Phosphors durch ein Kalziumatom, sich durch eine Änderung des Emissionsspektrums bemerkbar macht und diese um so stärker wird, je größer die mögliche Zahl der Substituenten wird. *Es zeigt sich somit ein Weg, der uns gestattet, die Anzahl jener Erdalkaliatome zu erschließen, welche infolge ihrer chemischen Bindung an das Samariumatom die Schwingungszahl der Banden beeinflusst.* Da dies jedenfalls nur eine kleine Zahl sein dürfte (vermutlich entsprechend dem Maximalwert der Koordinationszahl eines Elementaratoms höchstens gleich sechs bis acht), und, weil jeder bestimmte Molekularkomplex nur ein Spektrum mit bestimmten Wellenlängen emittieren kann, so ergibt sich der Schluß, daß sich die spektrale Lage der Maximalintensität der Banden bei diesen Mischphosphoren nicht kontinuierlich, sondern nur sprungweise ändern dürfte, und zwar werden analoge Banden so viele verschiedene Lagen einnehmen als Erdalkaliatome im Zentrums-molekül substituiert werden können.

9. Lumineszierende Sulfate und deren Emissionsspektren.

Um näheren Aufschluß über den eigentlichen Träger des Emissionslichtes zu erhalten, muß man vor allem beachten, daß einem Metall als solchem keine bestimmte Phosphoreszenz zugeschrieben werden darf, sondern nur in einer gewissen Grundsubstanz. Spuren von Samarium zeigen nämlich auch in anderen Körpern, z. B. in CaF_2 , ZnS , CaSO_4 usw. bei Erregung mit U. V.-Licht schmale Bandenfluoreszenz in ganz eigenartiger Gruppierung, welche wahrscheinlich dem auch als Fluorid, Sulfid, Sulfat usw. darin verteiltem wirksamen Metalle zukommen. Zeigen nun solche Spektren auch die charakteristischen Bandenverschiebungen mit Änderung des Molekulargewichtes der Grundsubstanz in annähernd gleicher Größenanordnung und Regelmäßigkeit und im gleichen Sinne, dann kann der Beweis als erbracht angesehen werden, daß nur infolge der Bindung des Samariumatoms an das Gattungsatom (zum Fluorid, Oxyd, Sulfat, Sulfid usw.) die typische Form der Emission entsteht, so, wie es wohl als sicher angenommen wird, daß z. B. die verschiedenen Fluoreszenzspektren der

Uranylverbindungen nicht dem Atom Uran als solchem, sondern dem Molekül der jeweiligen Verbindung zukommen müssen. Um darüber Beweise zu erlangen, wurden folgende Präparate hergestellt. Einerseits wurde eine Lösung von 3 g MgSO_4 im Wasser mit 6 mg Samariumsulfat eingedampft, mit 0,015 g Natriumfluorid verrieben und etwa 5 Minuten geglüht, andererseits wurde eine konzentrierte, mit Samariumnitrat verunreinigte Bariumnitratlösung mit Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag mit etwas Lithiumchlorid versetzt und gleichfalls 5 Minuten geglüht. Diese beiden Präparate zeigen während

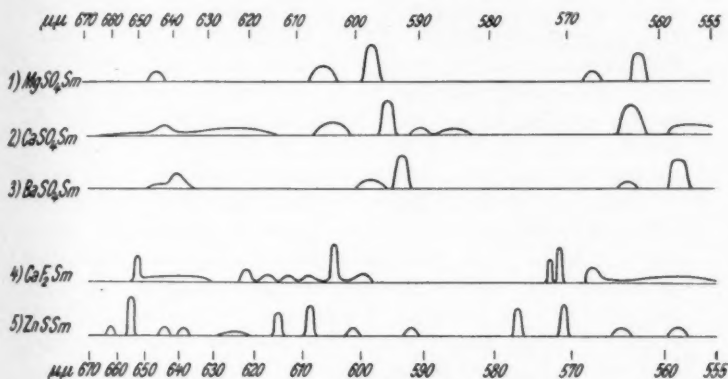


Fig. 5. Lumineszenzspektren vom Samarium in den Sulfaten des Mg, Ca und Ba, CaF_2 und ZnS . Nr. 2 und 4 nach Urbain, erregt mit Kathodenstrahlen, Nr. 5 nach R. Tomaschek. Ordinaten wie in Fig. 1.

der Erregung mit U. V.-Licht deutlich die in Fig. 5 abgebildeten Spektren. In der Figur sind dazwischen (nach Angaben Urbains) das mit Kathodenstrahlen erregte Spektrum von CaSO_4Sm dargestellt. Die Sulfate des Strontiums haben ähnliche Spektren wie die des Kalziums, es konnte aber mit den zur Verfügung stehenden Mitteln die Lageänderung nicht bestimmt werden.

Bei allen diesen stark fluoreszierenden, aber nur sehr schwach phosphoreszierenden Sulfaten zeigt sich im Lumineszenzlicht wieder das Charakteristische der früheren Samariumphosphore: einmal angedeutet die dreiteilige Gruppierung, dann die Doppelbänder und die Verschiebung mit erhöhtem

Molekulargewicht der Grunds substanz im Sinne der Sulfidphosphore. Indessen entsprechen die Intensitäten der einzelnen Linien der Hauptdubletten den Sauerstoffphosphoren, d. h. die kurzwelligeren sind diffus und schwach, die anderen schärfer und lichtstärker.

10. Aufbau der Phosphoreszenzzentren.

Es bestätigt somit auch diese Beobachtung die Richtigkeit des Schlusses, daß als Träger der Emission nur jener Teil des Zentrums molekuls in Frage kommen kann, welcher die chemische Verbindung: wirksames Metall-Gattungsatom (bzw. Gattungsradikal) enthält. Es ist deshalb wohl sicher verfehlt, im Emissionsspektrum eines Phosphors nach analogen Linien der Bogen- oder Funkenspektren zu suchen: bei ersteren handelt es sich um Bandenspektren, durch welche sich die räumliche Konfiguration des Moleküls optisch zu erkennen gibt, während letztere dem ein- bzw. zweifach ionisierten Atomen zukommen.

Wie wir gesehen haben, müssen Moleküle der Grunds substanz als integrierende Bestandteile im chemischen Aufbau des Zentrums molekuls vorhanden sein. Jedenfalls sind diese vermittels des Gattungsatoms als „Brückenatom“ an das Samariumatom gebunden. Durch die Größe der Bindungsenergie: Gattungsatom-Grundmetall und der Form des Feldes wird die Konfiguration der Elektronenbahnen des Samariumatoms bestimmt und ihre Bewegungsfreiheit eingeschränkt, was sich sowohl in einer Verschiebung der Hauptdublette wie auch in kleinen Änderungen des Spektrums zu erkennen gibt.

Vergleicht man den Sinn dieser Verschiebungen analoger Banden mit der Bildungswärme der Grunds substanz, die als erste Annäherung der chemischen Bindungsenergie gelten kann, so ergibt sich jener auffallende Parallelismus, wie ihm Tab. 3 zeigt. Kleine Abweichungen, wie sie bei den mittleren Gliedern der Reaktionsgleichungen vorkommen, können ihre Ursache in der Unsicherheit der Beobachtungen haben oder sind dadurch bedingt, daß sich die Größe der chemischen Energie noch aus anderen Konstanten zusammensetzt, vor allem aus den Kernabständen und den Quantenbahnen. Die Ursache des auffallenden Wechsels der Intensität bei den Banden der Hauptdubletten kann seinen Grund in einer Orientierung der Moleküle haben. Diese hat zur Folge, daß jene Stellen der Elek-

tronenbahnen, welche infolge einer gegenseitigen Drehung oder Deformation zur Bandenemission besonders disponiert sind, eine größere oder kleinere Wahrscheinlichkeit zum Übergang auf eine andere Quantenbahn erlangen. Es muß dabei auch gleichzeitig eine Koppelung beider Banden der Hauptdubletten angenommen werden und zwar derart, daß immer ein Schärfer- und Hellerwerden der einen Bande, ein Lichtschwächer- und Diffuserwerden der anderen bedingt. Dies führt nun zur Anschauung, daß hier chemisch wirkende Kräfte in einer bestimmten Richtung gegeneinander orientiert sind.

Tabelle 3.

Reaktionsgleichung	Gemessen von:	Wärme- entwick- lung in kg Cal.	Die Verschie- bung an- lagerter Banden erfolgt von	Anmerkung
Mg + S = MgS Ca + S = CaS Sr + S = SrS Ba + S = BaS	} Sabatier	79,4 90,8 99,3 102,5	Rot nach Violett	Aus Landolt- Börnstein: Physik.-chem. Tabellen. IV. Auflage.
Mg + O = MgO Ca + O = CaO Sr + O = SrO Ba + O = BaO		v. Wartenberg Moissan 143,9 145,0 (?) 128,44 126,38	Violett nach Rot	
Mg + S + 4O = MgSO ₄ Ca + SO ₃ + 2O = CaSO ₄ Sr + S + 4O = SrSO ₄ Ba + S + 4O = BaSO ₄	} Thomsen	302,31 261,36 (?) 330,90 340,2	Rot nach Violett	

Die neuen Resultate, welche in vorliegender Untersuchung in bezug auf die Konstitution der Zentren gebracht sind, liegen in der Einsicht, daß eine gewisse Anzahl Molekel der Grundsubstanz direkt mit dem Zentralatom verbunden sind. Diese Zone ist für die Lage der Emissionsbanden bestimmend. Weitere Anlagerungen, die eine 2., 3. usw. Zone um das Zentralmolekül bilden kann, werden nur für die Aufspeicherung jener lichtelektrischer Quanten Bedeutung gewinnen, welche bei Erregung aus der ersten Zone entweichen. Diese Zonen bestimmen dann im wesentlichen nur die Dauer der Phosphoreszenz und sind die Ursache der verschieden großen Energieisolation.

11. Thermische Emission und Phosphoreszenzintensität.

Bezüglich der Wirkung innermolekular elektrischer Kräfte, welche bei den Phosphoren auftreten, möchte ich auf den bemerkenswerten Zusammenhang hinweisen, welcher zwischen der Phosphoreszenzintensität bei den CaSrSSm-Mischphosphoren und den einfachen Phosphoren gegenüber der thermischen Emission elektrisch geladener Teilchen¹⁾ aus einfachen Erdalkalioxyden (bzw. Sulfiden) und von Gemengen solcher besteht. Es erweist sich also, daß ein Atom bei Anlagerung fremder Atome unter Umständen mehr Elektronen emittieren und besser zur lichtelektrischen Erregung und Lichtemission veranlaßt werden kann, als wenn es sich unter gleichartigen Atomen befindet.

Auf die Vorstellungen einzugehen, welche man sich vom Mechanismus des Phosphoreszenzvorganges macht, glaube ich verzichten zu können, da diese von P. Lenard und R. Tomaschek bereits ausführlich geschildert worden sind.

Zum Schlusse möchte ich Hrn. Prof. H. Benndorf für die Gewährung aller Unterstützungen aus den Mitteln des Institutes zu dieser Untersuchung und sein Interesse an dieser Arbeit meinen besten Dank aussprechen. Gleichfalls danke ich auch an dieser Stelle Hrn. Priv.-Dozent Dr. E. Rumpf und Fr. Dr. A. Székely, die mich öfters in lebenswürdiger Weise unterstützt haben.

Graz, Physikalisches Institut, November 1925.

1) H. S. Spinner, Ann. d. Phys. 75. S. 609. 1924.

(Eingegangen 18. Januar 1926.)

5. Zur Theorie der Röntgenreflexion; von Ivar Waller.

Der Übergang von dem bei einem kleinen Kristallstück gültigen Gesetz für die reflektierte Intensität zum entsprechenden Gesetz bei einem großen, ideal regelmäßigen Kristall wird untersucht. Im Anschluß daran werden für verschiedene Fälle Reflexionsformeln eines idealen Kristalls aufgestellt.

In einer neulich erschienenen Arbeit hat Ewald¹⁾ gezeigt, daß die Intensität einer Röntgenspektrallinie, welche durch Reflexion an der ebenen Oberfläche eines großen, idealen (= vollständig regelmäßigen) Kristalls erzeugt wird, mit dem Strukturfaktor proportional ist. Nach der nur für ein kleines Kristallstück gültigen Laueschen Theorie sollte die Intensität mit dem Quadrat des Strukturfaktors proportional sein. Ewald hat zur Stützung seines Gesetzes insbesondere die Messungen von Bragg an Diamantkristallen herangezogen. Es scheint aber festzustehen, daß z. B. Steinsalz dem Gesetz „Intensität proportional dem Quadrat des Strukturfaktors“ besser folgt. Die Mosaiktheorie von Darwin, nach der ein größeres Kristallstück aus kleinen und ideal regelmäßigen, aber relativ zueinander ein wenig gedrehten Kristallelementen besteht, würde annäherungsweise das letzterwähnte Gesetz geben können, wenn die Kristallelemente hinreichend klein wären.²⁾ Ich stelle mir hier die Aufgabe, dem Übergang vom einen Reflexionsgesetz zum anderen bei einem idealen Kristall möglichst allgemein zu folgen. Meine Überlegungen stütze ich auf diejenigen Reflexionsformeln eines idealen Kristalls, welche ich in einer neulich erschienenen Arbeit gegeben habe.³⁾

1) P. P. Ewald, Phys. Ztschr. 26. S. 29. 1925.

2) C. G. Darwin, Phil. Mag. 43. S. 800. 1922; sowie W. H. u. W. L. Bragg, X-Rays and Crystal Structure, Fourth edition, p. 196.

3) I. Waller, Theoretische Studien zur Interferenz- und Dispersions-theorie der Röntgenstrahlen. Upsala Universitets Årsskrift 1925.

Darwin hat schon Betrachtungen angestellt, die in einem speziellen Fall (vgl. unten) des hier betrachteten Problems den meinigen nahe stehen.¹⁾ In diesem Fall würden meine Resultate unter den Voraussetzungen von Darwin mit seinen Resultaten übereinstimmen.

Die Betrachtungen dieser Arbeit habe ich auf den Fall eines durch die Reflexionslage gedrehten Kristalls bezogen, teils weil die entsprechende Messungsmethode wohl die wichtigste ist²⁾, teils weil die zugehörigen theoretischen Betrachtungen besonders durchsichtig werden. Die Drehungsachse soll dabei auf der Ebene des einfallenden und des reflektierten Strahls senkrecht stehen. Es ist ferner angenommen, daß die einfallende Welle eben ist. Bei den praktischen Messungen ist die letztere Bedingung mit genügender Annäherung oft nicht erfüllt. Wenn es aber berechtigt ist, die einfallende Strahlung als ein Komplex von ebenen Wellen ohne Phasenbeziehungen zu betrachten, was wohl oft annähernd der Fall ist, sind unsere Betrachtungen natürlich noch verwendbar. Es wäre dann auch möglich, durch Integration über die verschiedenen Richtungen der einfallenden Welle analoge Formeln zu erhalten.

Es dürfte zweckmäßig sein, zunächst einige schon bekannte Formeln der Laueschen Theorie zu zitieren, und im Anschluß daran einige hier benutzte Bezeichnungen zu präzisieren.

Die Lauesche Theorie liefert bekanntlich, wenn von der Wärmebewegung der Atome abgesehen wird, als Wert der Interferenzintensität eines zusammengesetzten Gitters den Ausdruck³⁾

$$(1) \quad J = \frac{I}{R^2} |\Phi|^2 T_0,$$

wobei T_0 ein Sinusprodukt ist, dessen scharfe Maxima die „Lauepunkte“ geben. I ist die Intensität der einfallenden Röntgenstrahlung, R ist der Abstand vom Kristall zum „Aufpunkt“. Φ charakterisiert das Streuvermögen der Basisgruppe des Gitters. Wenn λ die Wellenlänge der Röntgen-

1) C. G. Darwin, a. a. O., insbesondere § 4.

2) Vgl. Bragg, a. a. O.

3) Vgl. dazu M. v. Laue, *Enz. d. math. Wiss.* Bd. V, 3. S. 459.

strahlung, \mathfrak{s}_0 der Einheitsvektor in die Richtung der einfallenden Welle und \mathfrak{s} derjenige in die Richtung vom Kristall zum Aufpunkt ist, so läßt sich Φ als die folgende Summe der Streuungsfaktoren φ , φ' usw. der einzelnen Atome darstellen:

$$(1a) \quad \Phi = \varphi e^{i\pi\tau(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)} + \varphi' e^{i\pi\alpha'(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)} + \dots$$

Dabei ist $\pi = \frac{2\pi}{\lambda}$; die Vektoren \mathfrak{r} , \mathfrak{r}' usw. charakterisieren die Lagen der Kerne der einzelnen Atome in der Basisgruppe. Wenn nicht anders gesagt wird, nehme ich im folgenden stets an, daß der elektrische Vektor der einfallenden Welle auf der Ebene des einfallenden und des reflektierten Strahls senkrecht steht. Das φ eines Atoms hat die folgende Bedeutung: Wenn das Atom von einer Röntgenwelle getroffen wird, welche am Orte P des Kerns des Atoms durch die Formel $\mathfrak{E} e^{i\omega t}$ dargestellt ist, so soll die zerstreute Welle in großem Abstand R von P gleich $(\varphi \mathfrak{E}/R) e^{i\omega(t-R/c)}$ sein.¹⁾ Wenn der elektrische Vektor in der Ebene der beiden Strahlen liegt, hat man in den Formeln $|\Phi|$ mit $|\Phi \cos 2v_0|$ zu ersetzen. Ferner sehe ich zunächst von der Wärmebewegung der Kristallatome ab.

Zur Anwendung auf praktische Fälle muß die Formel (1) bekanntlich durch verschiedene Integrationen vervollständigt werden. Diejenige Integration, welche sich auf die Untersuchungsmethode durch einen rotierenden Kristall bezieht, gibt²⁾

$$(2) \quad \frac{E\omega}{I} = \frac{|\Phi|^2}{A^2} \frac{\lambda^3}{\sin 2v_0} \delta v.$$

E ist die gesamte Energie, welche reflektiert wird, wenn der Kristall mit der Winkelgeschwindigkeit ω durch die Reflexionslage rotiert wird. v_0 ist der Bragg'sche Winkel für die in

1) φ ist offenbar wegen der Bewegungen der Elektronen im Atom mit der Zeit veränderlich. Von dieser Veränderung wird bei der Berechnung der Interferenzintensität im allgemeinen abgesehen. Eine gewisse Rechtfertigung dieses Verfahrens scheint mir darin zu liegen, daß die Strahlungen vieler Elektronen mit annähernd gleichen Phasen in den Interferenzmaxima zusammenwirken, was die Einführung des Zeitmittelwertes von φ motivieren könnte. In derselben Weise kann man z. T. rechtfertigen, daß der „Dopplereffekt“, der wegen der Bewegungen der Elektronen auftreten muß, nicht berücksichtigt wird. Vgl. auch Hartree, Phil. Mag. 50. S. 289. 1925.

2) C. G. Darwin, a. a. O.

Frage kommende Reflexion. Δ ist das Volumen der Elementarzelle des Gitters, δv das Volumen des ganzen Kristallstücks.¹⁾

Der Ausgangspunkt für die Behandlung des aufgestellten Problems sollen diejenigen Lösungen des Reflexionsproblems des idealen Kristalls bilden, welche ich früher gegeben habe.²⁾ Diese Lösungen beziehen sich auf Kristallstücke, welche die Form einer unendlich ausgedehnten, planparallelen Platte haben. Die einfallende Welle soll eben sein; nehmen wir an, daß sie die *obere* Seite der Platte trifft, so kann die reflektierte Welle entweder an der *oberen* Seite der Platte (*Fall A*) oder an deren *unteren* Seite (*Fall B*) austreten. Die Ebene des einfallenden und des reflektierten Strahls soll zunächst auf den Begrenzungsflächen der Platte senkrecht stehen. Die reflektierenden Netzebenen können mit diesen Begrenzungsflächen beliebige Winkel bilden; doch muß vorausgesetzt werden, daß die Glanzwinkel, welche der einfallende bzw. der reflektierte Strahl mit der Plattenebene bilden, keine extrem kleine Werte annehmen. Der nach dem Braggschen Gesetz berechnete Glanzwinkel mit den reflektierenden Netzebenen sei wie oben v_0 und die daraus rein geometrisch berechneten Glanzwinkel der Primär- und der Sekundärwelle mit der Plattenebene Θ_0 und Θ_{10} . Die entsprechenden, im Spektrometer gemessenen Glanzwinkel Θ_m und Θ_{1m} weichen im allgemeinen ein wenig von Θ_0 und Θ_{10} ab; die Differenzen $\Theta_0 - \Theta_m$ und $\Theta_{10} - \Theta_{1m}$ (Korrekturen des Braggschen Gesetzes) lassen sich mit An-

1) Der numerische Wert von $|\Phi|/\Delta$ läßt sich bei der Annahme nahezu freier Streuelektren approximativ sehr einfach ausdrücken. S sei der *Strukturfaktor*, d. h. das Verhältnis des wirklichen Wertes von Φ zu demjenigen Wert Φ_0 , der sich ergeben würde, wenn die Elektronen der Basisgruppe nahezu in einem Punkt vereinigt wären. Dann ist annäherungsweise, wenn ρ die Dichte des Kristalles ist,

$$\frac{|\Phi|}{\Delta} = |S| \cdot \frac{|\Phi_0|}{\Delta} = \alpha |S| \cdot \rho \cdot 0,85 \cdot 10^{11}.$$

α ist das Verhältnis $2N_M/M$, wo N_M die Summe der Ordnungszahlen der Atome im Molekül und M das Molekulargewicht ist; α ist folglich für leichte Atome im allgemeinen sehr nahe gleich Eins. Die numerische Konstante stellt den Wert von $1,008 e^3/2m_H m e^3$ dar (e , m Masse bzw. Ladung eines Elektrons, m_H = Masse des Wasserstoffatoms).

2) I. Waller, a. a. O. Die Methoden von Ewald waren dabei von fundamentaler Bedeutung.

wendung des normalen Brechungsindex berechnen, wie ich früher gezeigt habe.¹⁾ Ich bezeichne die Glanzwinkel der einfallenden und reflektierten Wellen mit Θ und Θ_1 und setze $\Theta - \Theta_1 = u$.

Im Falle A, den ich zuerst betrachte, geben meine Formeln (a. a. O., S. 110—112) bei Vernachlässigung der Absorption den folgenden Ausdruck für das Intensitätsverhältnis der austretenden und der einfallenden Welle

$$(3) \quad \frac{I_r}{I} = \frac{4 |\Omega_1|^2}{\varepsilon^2 + (\varepsilon_d^2 - \varepsilon^2) \coth^2 \left(\frac{\pi D}{\lambda \sin \Theta_1} \sqrt{\varepsilon_d^2 - \varepsilon^2} \right)},$$

wobei

$$(3a) \quad |\Omega_1| = \frac{\lambda^2}{2\pi} \cdot \frac{|\Phi|}{D}, \quad \varepsilon = u \sin 2v_0, \quad \varepsilon_d = 2 |\Omega_1| \sqrt{\frac{\sin \Theta_1}{\sin \Theta}}$$

ist. Dabei bedeutet D die Dicke der Kristallplatte; Φ ist in S. 263 definiert. Wegen der Kleinheit von Ω_1 hat I_r/I nur für sehr kleine Werte von u einen merklichen Wert.²⁾

Wenn nun das Kristallstück mit der Winkelgeschwindigkeit ω durch die Reflexionslagen gedreht wird, so wird pro Einheit des Querschnittes des nahezu parallelen Sekundärbündels im ganzen annäherungsweise der Energiebetrag

$E' = \int_{-\infty}^{+\infty} I_r \frac{d u}{\omega}$ reflektiert. Wir führen die neue Veränderliche

$\delta = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_d} = u \cdot \frac{\sin 2v_0}{\varepsilon_d}$ ein und erhalten dann

$$(4) \quad \frac{E' \omega}{I} = \frac{|\Phi|}{D} \cdot \frac{\lambda^2}{\pi \sin 2v_0} \sqrt{\frac{\sin \Theta}{\sin \Theta_1}} f_1(\Gamma),$$

w0

$$(4a) \quad \Gamma = \frac{D \lambda}{\sqrt{\sin \Theta \cdot \sin \Theta_1}} \frac{|\Phi|}{D}$$

und

$$(4b) \quad f_1(\Gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\delta}{\delta^2 + (1 - \delta^2) \coth^2 \Gamma \sqrt{1 - \delta^2}}$$

1) I. Waller, a. a. O. Bei der diesbezüglichen Ableitung habe ich im Falle B zunächst eine Mittellung in bezug auf die Plattendicke D ausgeführt; diese ist aber zur Erhaltung des Resultates gar nicht nötig. Siehe auch P. P. Ewald, Ztschr. f. Phys. 30. S. 1. 1924.

2) Man findet (vgl. Note 1, S. 264), daß $\Omega_1 = 1,36 \alpha \varrho \lambda^2 |S| \cdot 10^{10}$, wenn die Streuelektrenen als nahezu frei zu betrachten sind.

ist. Ein nur formell verschiedenes Integral hat Darwin schon früher erhalten und zwar bei Ausführung einer analogen Integration für denjenigen Spezialfall, auf den man für $\Theta = \Theta_1$ zurückkommt. Es ist nun vom größten Interesse, daß es Darwin gelungen ist, jenes Integral exakt zu berechnen. Er hat dafür den einfachen Wert

$$(4c) \quad f_1(\Gamma) = \pi \tanh \Gamma = \pi \left[\Gamma - \frac{\Gamma^3}{3} + \frac{2}{15} \Gamma^5 - \dots \right]$$

gefunden.¹⁾

Man sieht, das $\lim_{\Gamma \rightarrow \infty} f_1(\Gamma) = \pi$ ist. Durch Einführung dieses Wertes von $f_1(\Gamma)$ in (4) würde man die Reflexionsformel für eine dicke Platte erhalten, wenn es berechtigt wäre, die Absorption zu vernachlässigen.

Wenn im Ausdruck für I_r/I [Formel (3)] die Absorption berücksichtigt wird, tritt eine große Komplikation ein. Bei sehr dicken Kristallplatten und kleiner Absorption sind trotzdem die Verhältnisse einfach. In engen Winkelbereichen um die früher erwähnten korrigierten Bragg'schen Richtungen tritt Totalreflexion ein; auf beiden Seiten fällt die Intensität schnell ab.²⁾ Für $|\varepsilon| < \varepsilon_d$ ist $\frac{I_r}{I} = \frac{\sin \Theta}{\sin \Theta_1}$ und für $|\varepsilon| > \varepsilon_d$

1) Für die Mitteilung des vollständigen Beweises dieses Resultats bin ich Prof. Darwin zu großem Danke verpflichtet. C sei der folgende Integrationsweg in der komplexen δ -Ebene: Reelle Achse von $-\infty$ bis $-\delta_1$, Halbkreis oberhalb der reellen Achse von $-\delta_1$ bis $+\delta_1$, reelle Achse von δ_1 bis $+\infty$. Dann ist

$$\int_C \frac{d\delta}{\delta^2 + (1 - \delta^2) \coth^2 \Gamma \sqrt{1 - \delta^2}} = \int_C \frac{d\delta}{2\delta(\delta + i\sqrt{1 - \delta^2} \coth \Gamma \sqrt{1 - \delta^2})} + \int_C \frac{d\delta}{2\delta(\delta - i\sqrt{1 - \delta^2} \coth \Gamma \sqrt{1 - \delta^2})}.$$

Der Nenner des ersten bzw. des zweiten Teilintegrals hat in der positiv bzw. negativ imaginären Halbebene keine Nullstellen, weil dort $Re \frac{\delta}{i\sqrt{1 - \delta^2}}$ und $Re \coth \Gamma \sqrt{1 - \delta^2}$ gleiche bzw. entgegengesetzte Vorzeichen haben. Das erste Teilintegral ist deshalb gleich Null. Im zweiten reduziert sich der Integrationsweg auf einen Kreis (neg. Umlaufrichtung) mit dem Radius δ_1 um den Ursprung. Für $\delta_1 \rightarrow 0$ erhält man die Formel (4c); vgl. dazu Darwin, a. a. O.

2) I. Waller, a. a. O.

$\frac{I_r}{I} = \frac{\varepsilon_d^3}{(\varepsilon \mp \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_d^2})^2}$, wobei $-$ bzw. $+$ im letzten Ausdruck für $\varepsilon < -\varepsilon_d$ bzw. $\varepsilon > +\varepsilon_d$ zu nehmen ist. Daraus folgt für $E'\omega/I$ ein Ausdruck der Form (4), worin jedoch jetzt $f_1(\Gamma)$ durch

$$\int_{-\infty}^{-1} \frac{d\delta}{(\delta - \sqrt{\delta^2 - 1})^2} + \int_{-1}^{+1} d\delta + \int_{+1}^{+\infty} \frac{d\delta}{(\delta + \sqrt{\delta^2 - 1})^2} = \frac{8}{3}$$

zu ersetzen ist.

Dieser Wert des Reflexionsvermögens einer dicken Platte ist etwa 15 Proz. kleiner als der obige, der bei Vernachlässigung der Absorption erhalten wurde.¹⁾

Ich will jetzt die entsprechenden Rechnungen für den Fall B ausführen. Wenn in meinen Formeln²⁾ die Absorption vernachlässigt wird, folgt mit denselben Bezeichnungen wie in (3a)

$$(5) \quad \frac{I_r}{I} = \frac{4 |\Omega_1|^2 \sin^2 \frac{\pi D}{\lambda \sin \Theta_1} \sqrt{\varepsilon_d^2 + \varepsilon^2}}{\varepsilon^2 + \varepsilon_d^2}.$$

Wenn in diesem Falle der Kristall durch die Reflexionslage gedreht wird, so erhalte ich für die Größe $E'\omega/I$ einen Ausdruck, der in der Form (4) geschrieben werden kann; jetzt ist $f_1(\Gamma)$ durch

$$(5a) \quad f_2(\Gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \Gamma \sqrt{\delta^2 + 1}}{\delta^2 + 1} d\delta,$$

zu ersetzen, wobei Γ wiederum durch (4a) gegeben ist. Ich habe durch komplexe Integration und Variabelaustausch gefunden, daß dieses Integral in der folgenden Form geschrieben werden kann

$$(5b) \quad f_2(\Gamma) = \int_0^{\pi/2} \frac{\sin(2\Gamma \sin \varphi)}{\sin \varphi} d\varphi.$$

Durch Reihenentwicklung folgt

$$(5c) \quad f_2(\Gamma) = \pi \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma^{2n+1}}{(2n+1)(n!)^2} (-1)^n = \pi \left[\Gamma - \frac{\Gamma^3}{3} + \frac{\Gamma^5}{20} \dots \right].$$

Ferner zeigt es sich, daß $\lim_{\Gamma \rightarrow \infty} f_2(\Gamma) = \frac{\pi}{2}$.

1) Vgl. auch C. G. Darwin, a. a. O.

2) I. Waller, a. a. O., S. 115–117.

Der Beweis dieser Resultate ist in Kürze der folgende: Ich führe in der komplexen δ -Ebene einen Schnitt zwischen $-i$ und $+i$ ein, der nicht überschritten wird, und wähle denjenigen Wert von $\sqrt{\delta^2 + 1}$, der für $\delta = +i\infty$ gleich $+i\infty$ ist. Auf der linken bzw. rechten Seite der imaginären Achse ist dann $Re \sqrt{\delta^2 + 1}$ negativ bzw. positiv. Man sieht leicht aus (5a), daß

$$f_2(I) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\delta}{\delta^2 + 1} - \frac{1}{2} \left[\int_{-\infty}^0 \frac{e^{2iR\sqrt{\delta^2+1}}}{\delta^2 + 1} d\delta + \int_0^{\infty} \frac{e^{2iR\sqrt{\delta^2+1}}}{\delta^2 + 1} d\delta \right].$$

Das erste Integral der rechten Seite ist gleich $\pi/2$. Zur Berechnung der Summe s der beiden letzten Integrale betrachte ich den folgenden Integrationsweg C : Reelle Achse von $-\infty$ bis 0, imaginäre Achse bis $i(1-\delta_1)$, wobei $0 < \delta_1 < 1$, Kreis $C(\delta_1)$ um $+i$ in negativer Umlaufrichtung bis $i(1-\delta_1)$, imaginäre Achse bis 0, reelle Achse bis $+\infty$. Mit Fort-

lassung des Integralelementes $\frac{e^{2iR\sqrt{\delta^2+1}}}{\delta^2 + 1} d\delta$ ist $\int_C = 0$, folglich

$$s = - \int_0^{i(1-\delta_1)} - \int_{i(1-\delta_1)}^0 - \int_{C(\delta_1)}. \quad \text{Somit ist}$$

$$s = 2i \int_0^{i(1-\delta_1)} \frac{\sin 2R\sqrt{\delta^2+1}}{\delta^2 + 1} d\delta - \int_{C(\delta_1)} \frac{e^{2iR\sqrt{\delta^2+1}}}{\delta^2 + 1} d\delta,$$

wobei im ersten Integral der positive Wert von $\sqrt{\delta^2 + 1}$ zu wählen ist. Wenn δ_1 unendlich klein wird, nähert sich das letzte Integral dem Wert $-\pi$ und hebt sich also gegen das zuerst berechnete Integral weg. Der Variabelaustausch $\delta = i \cos \varphi$ im übrigbleibenden Integral gibt die Formel (5b).

Der Limeswert von $f_2(I)$ für $I = \infty$ wird leicht gefunden, wenn man beachtet, daß der Variabelaustausch $\sin \varphi = \delta'$ in (5b) den folgenden Ausdruck für $f_2(I)$ gibt:

$$f_2(I) = \int_0^1 \frac{\sin 2I\delta'}{\delta'} \cdot \frac{d\delta'}{\sqrt{1-\delta'^2}}.$$

Mit Anwendung eines aus der Theorie der Fourierreihen wohl-bekannten Satzes von Dirichlet folgt sofort der gesuchte Grenzwert.

Ich will nun annehmen, daß die Seitenflächen der Kristallplatte begrenzt sind und den Flächeninhalt F haben.¹⁾ Der Querschnitt des einfallenden Strahlenbündels soll so groß sein, daß das ganze Kristallstück bestrahlt wird. Wenn die linearen Dimensionen von F groß gegen die Plattendicke sind, ist es annäherungsweise berechtigt, die Formel (4) zu benutzen, wobei im Falle B $f_1(\Gamma)$ mit $f_2(\Gamma)$ zu ersetzen ist. Um einen besseren Anschluß an die auf Grund der Laueschen Theorie abgeleitete Formel (2) zu erhalten, führe ich in (4) statt E' die gesamte vom Kristallstück reflektierte Energie E ein. Man sieht leicht, daß annähernd $E = E' F \sin \Theta_1$ ist, so daß ($i = 1, 2$)

$$(6) \quad \frac{E \omega}{I} = \frac{|\Phi|}{A} \cdot \frac{\lambda^3}{\pi \sin 2 \nu_0} \sqrt{\sin \Theta \cdot \sin \Theta_1} \cdot F f_i(\Gamma)$$

ist.

Es ist nun zu erwarten, daß Formel (6) bei kleiner Dicke der Kristallplatte in die auf Grund der Laueschen Theorie abgeleiteten Formel (2) übergehen soll. Für hinreichend kleine D geben die Entwicklungen (4c) und (5c)

$$f(\Gamma) = \pi \Gamma = \pi \frac{D \lambda}{\sqrt{\sin \Theta \cdot \sin \Theta_1}} \cdot \frac{|\Phi|}{A}.$$

Dann folgt aus (6), weil annäherungsweise $FD = \delta v$ ist, gerade die Formel (2), somit auch die Proportionalität von $E \omega / I$ mit $|\Phi|^2$, d. h. mit dem Quadrat des Strukturfaktors. Für große Werte von D (oder Γ) gehen die beiden Funktionen $f(\Gamma)$, wie früher erwähnt, in numerische Konstanten über. Dann erhält man folglich Reflexionsformeln, die einer Proportionalität von $E \omega / I$ mit $|\Phi|$ entsprechen (Ewalds Gesetz).

Es ist von Interesse, auf die Bedingungen für die Gültigkeit der Formel (2) der Laueschen Theorie etwas näher einzugehen. Man sieht leicht, daß $\Gamma = \lambda \sqrt{D_1 D_2} \cdot \frac{|\Phi|}{A}$ ist,

wobei D_1 und D_2 die Dimensionen der Platte in den Richtungen der einfallenden und der reflektierenden Wellen sind. Nach dem oben Gesagten ist nun die Formel (2) sowohl im Falle A wie im Falle B gültig, wenn $\Gamma \ll 1$, so daß $\Gamma^3/3$ gegen Γ zu

1) Der übrige Teil der Kristalloberfläche kann etwa als eine Zylinderfläche gedacht werden, welche zur Plattenebene nahezu senkrecht ist.

vernachlässigen ist. Es ist deshalb allgemein zu erwarten, daß für ein Kristallstück beliebiger Gestalt die Lauesche Theorie sicher gültig bleibt, wenn eine Bedingung der eben angegebenen Form $\Gamma \ll 1$ erfüllt ist, wobei D_1 und D_2 die maximalen Dimensionen des Kristallstücks in den Richtungen der einfallenden und der reflektierten Wellen sind.¹⁾

Werden die rechten Seiten der Formeln (2) und (6), welche mit Anwendung der Laueschen Theorie bzw. der Dispersionstheorie abgeleitet sind, mit $\left(\frac{E\omega}{I}\right)_L$ bzw. $\left(\frac{E\omega}{I}\right)_D$ bezeichnet, folgt

$$\left(\frac{E\omega}{I}\right)_D = \left(\frac{E\omega}{I}\right)_L \cdot \frac{f_i(\Gamma)}{\Gamma} \quad (i=1,2).$$

Die Größen $f_i(\Gamma)/\Gamma$ sind also für einen blättchenförmigen Kristall die Korrekturen, welche in den Intensitätsausdruck (2) eingeführt werden müssen, weil in der Laueschen Theorie die Wechselwirkung der Atome nicht berücksichtigt wird. Bei einem beliebigen Kristallstück muß diese Korrektur von dessen Form abhängen, da $f_1(\Gamma)$ und $f_2(\Gamma)$ nicht identisch sind. In erster Näherung ist jedoch $f_1(\Gamma) = f_2(\Gamma) = 1 - \Gamma^2/3$.²⁾

Um den Anschluß an den obenerwähnten Betrachtungen von Ewald zu erhalten³⁾, will ich ferner den Fall betrachten, wo die Kristallplatte unbegrenzt ist, während das einfallende Bündel den endlichen Querschnitt Q hat. Auch dann dürfte

1) Mit Anwendung der in Note 1, S. 264 gegebenen Formel nimmt die Bedingung für die Gültigkeit der Formel (2) die folgende Form an:

$$\sqrt{D_1 D_2} \ll \frac{1,18 \cdot 10^{-11}}{|S| \cdot q \cdot \lambda}.$$

$|S|$ ist immer < 1 , bei Reflexionen in niedrigen Ordnungen kann jedoch $|S|$ nahezu gleich 1 sein.

2) Deshalb dürfte $-\Gamma^2/3$ die Größenordnung der Abweichung des Korrekturfaktors von 1 geben, wenn D_1 und D_2 wie oben mittlere Dimensionen sind. Darwin gelangt durch Schlüsse anderer Art zu dem Korrekturfaktor $\tanh \Gamma/\Gamma$, wobei Γ nur von einer „mittleren Tiefe“ abhängt. Die Frage nach der Gültigkeit dieses Korrekturfaktors wird durch die obige Untersuchung näher beleuchtet.

3) Ewald, a. a. O. Ewald hat in jener Arbeit $\cos 2v_0$ statt $|\cos 2v_0|$ geschrieben. Da $\frac{1 + \cos 2v_0}{\sin 2v_0} = \cot v_0$ ist, findet er, daß die reflektierte Energie mit $\cot v_0$ proportional sein soll. Das ist jedoch nur für $v_0 \ll \frac{\pi}{4}$ der Fall; für $v_0 > \frac{\pi}{4}$ sollte bei Ewald $\tan v_0$ statt $\cot v_0$ stehen. Siehe dazu Ewald, Phys. Ztschr. 1926 (erscheint demnächst).

die Gl. (4) oft eine gute Näherung geben. Die pro Zeiteinheit einfallende Energie ist dann $P = QI$. Der Querschnitt des reflektierten Bündels ist $Q \frac{\sin \Theta_1}{\sin \Theta}$. Daraus folgt

$$(7) \quad \frac{E\omega}{P} = \frac{|\Phi|}{A} \cdot \frac{\lambda^2}{\pi \sin 2\varphi_0} \sqrt{\frac{\sin \Theta_1}{\sin \Theta}} f(I) .$$

Diese Formel würde somit bei unendlich dicken, ideal regelmäßigen Kristallstücken die Formel für die „integrierte Reflexion“ geben, wenn $f(I) = 8/3$ gesetzt wird.¹⁾

Bei unpolarisierter einfallender Strahlung tritt noch ein Polarisationsfaktor hinzu. Dieser ist (vgl. oben)

$$\frac{1 + |\cos 2\varphi_0|}{2} .$$

Über den Wärmeeinfluß möchte ich nur bemerken, daß er bei Vernachlässigung der Wärmestreustrahlung, d. h. der durch die Wärmebewegung zerstreuten Strahlung, annäherungsweise dadurch zu beschreiben ist, daß in den q -Faktor jedes Atoms ein Wärmefaktor e^{-M} eingeführt wird.²⁾ Es ist also klar, daß die Temperaturabhängigkeit von der Art abhängen muß, in welcher der Streuungsfaktor Φ der Basisgruppe (vgl. [1a]) in der Intensitätsformel vorkommt. Die Wärmestreustrahlung kann vielleicht nur bei Reflexionen niedriger Ordnung und bei nicht zu hohen Temperaturen vernachlässigt werden. Ich komme später auf diese Fragen zurück.

Wie eingangs erwähnt, scheint die auf der Beziehung (2) von Darwin aufgebaute Theorie eines sehr unvollständigen Kristalls den Messungen bei Steinsalz ziemlich gut zu entsprechen, während nach Ewald die Bragg'schen Messungen an Diamantkristallen darauf hindeuten, daß diese Kristalle sehr nahe ideal regelmäßig sind. Es sei bemerkt, daß für die Prüfung der letzteren Frage durch Messungen des Reflexionsvermögens

1) Unsere Überlegungen bleiben gültig, wenn die Begrenzungebene (n) der Kristallplatte (des tiefen Kristalls) zur Ebene des einfallenden und des reflektierten Strahls beliebig orientiert ist. Doch haben dann $\Theta_0 - \Theta_m$ und $\Theta_1 - \Theta_m$ (S. 264) und u (S. 265) etwas veränderte Bedeutung.

2) Vgl. I. Waller, a. a. O., insbesondere S. 3—5.

Formeln wie (7) Bedeutung haben dürften.¹⁾ Die theoretische Behandlung der Reflexion von Kristallen, welche keinem dieser Extremfälle entsprechen — und dazu sind wohl die meisten wirklichen Kristalle zu rechnen —, ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Einen interessanten Vorstoß in diese Richtung hat Darwin durch seine Mosaiktheorie gemacht. Die Reflexion gegen ein einzelnes Kristallelement in einem derartigen Mosaikkristall wird durch die vorliegende Untersuchung näher beleuchtet. — Bei der Debye-Scherrer methode kann es oft von Bedeutung sein, diejenige Maximalgröße der Kristallsplitter zu kennen, bei welcher die Lauesche Theorie noch zu benutzen ist. Dafür dürften die hier gegebenen Betrachtungen einen Anhalt geben.

Zusammenfassung.

1. Der Wert der reflektierten Energie wird für eine ideale, planparallele, durch die Reflexionslage rotierte Kristallplatte berechnet und zwar für beliebige Lagen der reflektierenden Netzebenen in der Platte. Die Abhängigkeit der reflektierten Energie vom Strukturfaktor kann dabei eine sehr verschiedene sein.

2. Mit Anwendung jener Formel wird für ziemlich allgemeine Fälle bewiesen, daß der nach der „Dispersionstheorie“ der Röntgenstrahlen berechnete Wert der reflektierten Energie eines rotierten Kristalls in den entsprechenden Ausdruck der Laueschen Theorie übergeht, wenn die Dimensionen des Kristalls hinreichend klein werden.

3. Im entgegengesetzten Fall, wo die Dicke der Kristallplatte wächst, findet man, daß die reflektierte Energie mit dem Strukturfaktor proportional wird.

1) Nach Note 1, S. 264, folgt aus (7) für die Reflexion gegen die ebene Oberfläche eines dicken, idealen Kristalls ($f(T) = 8/3$) die Formel

$$\frac{E_w}{P} = 3,6 \cdot \alpha \cdot |S| \cdot \varphi \cdot \lambda^2 \cdot 10^{10} \frac{1 + |\cos 2 \nu_0|}{\sin 2 \nu_0} \cdot \sqrt{\frac{\sin \Theta_1}{\sin \Theta}}.$$

Wenn ein Diamantkristall einen Durchmesser von 1 mm hat, ist für $\lambda < 1 \text{ \AA.}$ die Absorption sehr klein. Die eben aufgeschriebene Formel dürfte einen Näherungswert für das Reflexionsvermögen einer Fläche eines solchen Kristalls geben.

(Eingegangen 25. Januar 1926.)

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 79.

1. Zum Intensitätsproblem der Spektrallinien; von Helmut Hönl.

Einleitung.

Das Intensitätsproblem der Spektrallinien ist durch die Auffindung der Ornstein-Burger-Dorgeloschen Summenregeln¹⁾ in ein neues Stadium gerückt. Während man ehemals auf die rein qualitativen Aussagen des Korrespondenzprinzips angewiesen war, kommen in diesen Regeln exakt quantitative Intensitätsgesetze zum Ausdruck, welche durch ihren arithmetischen Charakter quantentheoretischen Ursprung verraten. Ihre sinngemäße Verschmelzung mit dem Korrespondenzprinzip kennzeichnet beim gegenwärtigen Stande der Erkenntnis das Intensitätsproblem.

Die bisherige Begründung der Intensitäten derjenigen spektralen Feinstrukturen, welche einer theoretischen Behandlung in diesem Sinne zugänglich wurden — Zeeman-komponenten²⁾, Multiplettlinien³⁾, Bandenspektren⁴⁾ — kann noch nicht als in jeder Hinsicht befriedigend gelten. Abgesehen davon, daß wir von einem eigentlichen, theoretischen Verständnis der Intensitäten der Spektrallinien noch weit entfernt sind⁵⁾, fordern doch auch die gewonnenen Intensitätsgesetze dazu auf, nach allgemeineren Zusammenhängen formaler Art

1) H. C. Burger u. H. B. Dorgelo, *Ztschr. f. Phys.* **23**. S. 258. 1924; L. S. Ornstein u. H. C. Burger, ebenda **24**. S. 41. 1924.

2) L. S. Ornstein u. H. C. Burger, ebenda **29**. S. 241. 1924; H. Hönl, ebenda, **31**. S. 340. 1924; R. de L. Kronig u. S. Goudsmit, *Naturw.* **13**. S. 90. 1925; R. de L. Kronig, *Ztschr. f. Phys.* **31**. S. 885. 1925.

3) R. de L. Kronig, a. a. O.; *Ztschr. f. Phys.* **33**. S. 261. 1925; A. Sommerfeld u. H. Hönl, *Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss.* **9**. S. 14¹. 1925; H. N. Russell, *Nature* **115**. S. 735. 1925; *Nat. Acad. of Sciences in Washington* (1925).

4) H. Hönl u. F. London, *Ztschr. f. Phys.* **33**. S. 803. 1925.

5) Das tiefere physikalische Verständnis auch dieser Fragen darf von der im Entstehen begriffenen neuen Quantenmechanik Heisenbergs erwartet werden.

zu suchen. Die gegenwärtige Darstellung, welche sich bemüht, alle Teilprobleme des Intensitätsproblems von möglichst einheitlichen Gesichtspunkten aus zu behandeln, wird daher von derjenigen in den bisher erschienenen Abhandlungen im einzelnen abweichen. Es gelingt zugleich, die Intensitäten der Multipllett- und Bandenlinien in vollständigerer Weise als bisher zu begründen.

Über das genauere Verhältnis von Summenregeln und Korrespondenzprinzip werde hier noch vorausgeschickt:

Die Ornstein-Burger-Dorgeloschen *Summenregeln* besagen: Die Summe der Intensitäten aller Komponenten eines Multipletts, welche zu gleichem Anfangsniveau (innere Quantenzahl j) gehören, verhalten sich wie die „Quantengewichte“ $2j + 1$ dieser Niveaus. Ebenso verhalten sich die Intensitätssummen aller Komponenten, welche zu gleichen Endniveaus gehören, wie die Quantengewichte der Endniveaus. — Im Falle der Dubletts, wo diese Regeln zur eindeutigen Festlegung der Intensitäten hinreichen, ergeben sich diese als in *rationalen Zahlenverhältnissen* stehend. In andern Fällen (z. B. bei den zusammengesetzten Tripletts), wo die Summenregeln nicht genügen, die Intensitäten aller Komponenten zu bestimmen, werden durch die Summenregeln doch einzelne Intensitätsverhältnisse *rational* festgelegt. Hierauf gründet sich die Auffassung, daß ganz allgemein die Intensitäten einer spektralen Feinstruktur in einfachen rationalen Zahlenverhältnissen zueinander stehen. Wo diese bei der Zusammengesetztheit der Erscheinungen verwischt sind (Störungen, vgl. § 12, Einfluß des Boltzmannschen Verteilungsfaktors), so werden sie doch im Grunde immer noch durchschimmern. Es ist naheliegend, diese Annahme auf die Zeemaneffekte und Bandenspektren zu übertragen.

Das zur Ergänzung der Summenregeln heranzuziehende Bohrsche Korrespondenzprinzip äußert gerade dort seine größte Kraft, wo sich die Summenregeln als am unzureichendsten erweisen, nämlich bei den hohen Quantenzahlen; umgekehrt gewinnen die Summenregeln um so mehr an Bedeutung, je fragwürdiger die Anwendung des Korrespondenzprinzips wird, bei den niedrigen Quantenzahlen. Erst Korrespondenzprinzip und Summenregeln zusammen geben somit die ausreichenden Mittel zu einer erfolgreichen Behandlung der Intensitätsfragen an die

Hand. Dabei ist es von besonderem Interesse, daß die oft gestellte Frage, wie die Aussagen des Korrespondenzprinzips über Intensitäten auszulegen seien, in gewissem Sinne exakt beantwortet werden kann. Wir stellen unsere diesbezüglichen Bemerkungen noch zurück (§ 4, 4).

Nach den neuen Intensitätsmessungen im Utrechter Physikal. Institut an einem Fe-Multiplett scheint den (in § 8 und 9) zu entwickelnden Intensitätsgesetzen keine vollkommen exakte Gültigkeit zuzukommen.¹⁾ Es stünde in dieser Hinsicht hiermit dann analog, wie beispielsweise mit der Intervallregel, welche ebenso, obwohl nur approximativ erfüllt, einen charakteristischen arithmetischen Grundzug der spektralen Komplexstrukturen wiedergibt. Die Übereinstimmung der Intensitäten der Zeemankomponenten (§ 2 und 3) mit der Erfahrung wird dagegen als befriedigend gefunden.²⁾ Intensitätsmessungen an Bandenlinien stehen noch aus.

I. Zeemaneffekte.³⁾

§ 1. Die Quantentheorie betrachtet den (anormalen) Zeemaneffekt nicht wie die klassische Theorie als ein Schwingungsphänomen (H. A. Lorentz), sondern als eine Folge der Richtungsquantelung der Atome in einem äußeren Magnetfelde (Sommerfeld und Debye). Bezeichnet Θ den Winkel, welches das resultierende Impulsmoment $h/2\pi \cdot j$ (j innere Quantenzahl) des Atoms mit der Richtung der magnetischen Kraftlinien bildet, so sind nur solche Einstellungen im Felde möglich, für welche

$$(1) \quad \cos \Theta = \frac{m}{j},$$

wobei m alle ganzzahligen oder halbzahligen Werte

$$(2) \quad -j \leq m \leq j$$

durchläuft, je nachdem j ganz- oder halbzahlig ist (m magnetische Quantenzahl). Bei der Emission einer Zeemankomponente

1) J. B. van Milaan, Ztschr. f. Phys. **34**. S. 921. 1925. Für die Intensitäten der drei am genauesten gemessenen schwächsten Linien eines (DF)-Multipletts im Quintettsystem, die sich theoretisch wie 3:6:6 verhalten sollten, findet van Milaan das Verhältnis 3:6,5:5,1.

2) W. C. van Geel, Ztschr. f. Phys. **33**. S. 836. 1925; Messungen an Mn im Oktett- und an Cr im Septett- und Quintettsystem.

3) Vgl. hierzu H. Hönl, Ztschr. f. Phys. **31**. S. 340. 1924, in diesem Abschnitt als a. a. O. zitiert.

ändert sich nun im allgemeinen sowohl j wie m , so zwar, daß die Auswahlregeln gelten:

$$\Delta j = 0, \pm 1; \quad \Delta m = 0, \pm 1.$$

Dabei entstehen bei dem Quantensprung $\Delta m = 0$ linear polarisierte π -Komponenten, bei $\Delta m = \pm 1$ rechts oder links zirkular polarisierte σ -Komponenten.

A. Sommerfeld und W. Heisenberg¹⁾ haben in ihrer Arbeit „Die Intensität der Mehrfachlinien und ihrer Zeeman-komponenten“ u. a. auch die Ausstrahlung eines Atoms unter dem Einflusse eines Magnetfeldes nach dem Korrespondenzprinzip behandelt. Wir ordnen den drei Hauptfällen $\Delta j = -1, 0, +1$ die drei Unterfälle $\Delta m = -1, 0, +1$ zu; letzteren mögen die allseitig ausgestrahlten Energiebeträge J_- , J_0 , J_+ entsprechen. Dann lassen sich die Aussagen des Korrespondenzprinzips, hinreichend schwaches Magnetfeld vorausgesetzt, zusammenfassen:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta j = -1: \\ \quad J_- : J_0 : J_+ = \frac{1}{2} (1 + \cos \Theta)^2 : \sin^2 \Theta : \frac{1}{2} (1 - \cos \Theta)^2 \\ \Delta j = 0: \\ \quad J_- : J_0 : J_+ = \frac{1}{2} \sin^2 \Theta : \cos^2 \Theta : \frac{1}{2} \sin^2 \Theta \\ \Delta j = +1: \\ \quad J_- : J_0 : J_+ = \frac{1}{2} (1 - \cos \Theta)^2 : \sin^2 \Theta : \frac{1}{2} (1 + \cos \Theta)^2 \end{array} \right.$$

oder auch nach (1)²⁾, wenn wir einen gemeinsamen Faktor $1/j^2$ unterdrücken:

1) Ztschr. f. Phys. 11. S. 131. 1922.

2) Die Verfasser selbst gestatten sich noch nicht, von der Gl. (1) allgemein Gebrauch zu machen. Sie schreiben a. a. O.: „Hätten wir es mit den einfachen Verhältnissen des Wasserstoffmodells und seiner räumlichen Quantelung zu tun, so hätten wir zu nehmen:

$$\cos \Theta = \frac{m}{j}.$$

.... Wie weit (diese) Gleichung allgemein zutrifft, ließe sich nur aus den Einzelheiten der Atommodelle entnehmen.“ Erst die Entwicklung der Theorie der anomalen Zeemaneffekte hat den Ansatz (1) allgemein gerechtfertigt.

$$(3a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta j = -1: \\ \quad J_- : J_0 : J_+ = \frac{1}{2} (j+m)^2 : j^2 - m^2 : \frac{1}{2} (j-m)^2 \\ \Delta j = 0: \\ \quad J_- : J_0 : J_+ = \frac{1}{2} (j^2 - m^2) : m^2 : \frac{1}{2} (j^2 - m^2) \\ \Delta j = +1: \\ \quad J_- : J_0 : J_+ = \frac{1}{2} (j-m)^2 : j^2 - m^2 : \frac{1}{2} (j+m)^2. \end{array} \right.$$

Dabei unterscheiden sich die Formeln (3) gegenüber den von Sommerfeld und Heisenberg angegebenen, welche sich auf die im Quereffekt direkt beobachtbaren Intensitäten beziehen, um einen Faktor 2 im Verhältnis für π - und σ -Komponenten.¹⁾ Dies rührt daher, daß es uns gegenwärtig im Gegensatz hierzu nicht auf die beobachteten Intensitäten, welche vom Standpunkt des Beobachters abhängen, sondern auf die im ganzen emittierten Energien ankommt.²⁾ Nur in bezug auf letztere kann es erlaubt sein, über π - und σ -Komponenten nach den Summenregeln gleichermaßen zu summieren.

Bei der Anwendung der Summenregeln auf das Problem der Zeemanintensitäten wird man dem einzelnen magnetischen Niveau das *Quantengewicht 1* beilegen. Bei dieser Festlegung versteht man das Quantengewicht $2j+1$ eines Multipletterms am einfachsten: Es ist nach (2) gleich der Anzahl der Einstellungsmöglichkeiten des Atoms im Magnetfelde. Dieselbe Annahme wird z. B. in der Quantentheorie der Suszeptibilität der einatomigen paramagnetischen Gase zugrunde gelegt.³⁾

Nach dieser *statistischen* Vorbemerkung werden die Summenregeln für die Zeemankomponenten lauten⁴⁾: Die Summe der

1) In der genannten Arbeit steht der Faktor $\frac{1}{4}$ statt $\frac{1}{2}$; vgl. Gl. (17), (18) u. (19).

2) a. a. O. hat Verf. zwischen „Intensität“ und Sprungzahl unterschieden. Statt von Sprungzahlen möchten wir hier im allgemeinen lieber von ausgestrahlten Energien sprechen; wo (wie in § 4, 3) von „Sprungzahlen“ die Rede ist, ist die Bezeichnung in demselben Sinne wie „emittierte Energien“ zu nehmen.

3) W. Pauli, Physikal. Ztschr. 21. S. 615. 1920; A. Sommerfeld, Ztschr. f. Phys. 19. S. 221. 1923.

4) Vgl. hierzu L. S. Ornstein u. H. C. Burger, Ztschr. f. Phys. 29. S. 241. 1924.

ausgestrahlten Energien, welche zu gleichen magnetischen Anfangsniveaus gehören, sind untereinander gleich. Das Entsprechende gilt für die Energien, welche zu gleichen Endniveaus gehören. Dagegen sind die Summen für Anfangs- und Endniveaus untereinander in den Fällen $\Delta j = \pm 1$ nicht gleich.

Die Summenregeln sind schon in den korrespondenzmäßigen Formeln (3) vorgebildet; es ist nämlich:

$$(4) \quad \begin{cases} \frac{1}{2}(1 \pm \cos^2 \Theta) + \sin^2 \Theta + \frac{1}{2}(1 \mp \cos^2 \Theta) = 2 \\ \frac{1}{2} \sin^2 \Theta + \cos^2 \Theta + \frac{1}{2} \sin^2 \Theta = 1; \end{cases}$$

sowohl bei $\Delta j = \pm 1$ wie $\Delta j = 0$ fällt also das veränderliche Argument Θ heraus und es bleibt eine Konstante. Wir sehen hieraus, daß wir die klassischen Ausdrücke (3a) bei der quantentheoretischen Verschärfung nur wenig abzuändern haben werden. Diese Abänderung stellt das einfachste Beispiel einer quantentheoretischen Verschärfung dar. Natürlich erlischt damit eine unmittelbare physikalische Bedeutung der Formeln (3), welche sich nur auf *einen* Atomzustand beziehen.

§ 2. Wir beginnen mit der Zeemanzerlegung einer Linie $j \rightarrow j-1$, also vom Typus $\Delta j = -1$. Das Schema der Komponenten hat die Bauart:

Schema 1.

$j+1$	0								
j	0	0	$j-2$...	$-j+2$	$-j+1$	$-j$	m	
$j-1$	J_-	J_0	J_+					$j-1$	
$j-2$		J_-	J_0					$j-2$	
\vdots								\vdots	
\vdots								\vdots	
$-j+2$					J_0	J_+		$-j+2$	
$-j+1$					J_-	J_0	J_+	$-j+1$	
m	j	$j-1$	$j-2$...	$-j+2$	0	0	$-j$	
							0	$-j-1$	

Links und rechts sind die magnetischen Quantenzahlen des Endniveaus eingetragen, die wir noch ein Stück über den

Bereich der „realen“ Komponenten fortgesetzt haben; am oberen und unteren Rande stehen die m -Werte der Endniveaus. Die mit J_- , J_0 , J_+ erfüllten Felder enthalten die nach den Auswahlregeln für m erlaubten Kombinationen. Die mittlere Diagonale entspricht daher den π -, die dazu parallelen Reihen den σ -Komponenten.

Bei der Verschärfung der Ausdrücke (3a) gehen wir folgendermaßen vor: Die Summenregeln stellen eine mathematische Bedingung dar, der das Schema der Intensitäten J_- , J_0 , J_+ zu genügen hat. Wir fassen diese Bedingung darüber hinaus als eine *analytische Bedingung* auf, nach welcher unabhängig von dem Bestehen der Ungleichungen (2) über J_- , J_0 , J_+ ohne Einschränkung zu summieren ist. Die Ausdrücke (3a) sind insgesamt *ganze rationale Funktionen* 2. Grades in m , von denen sich jede in zwei *reelle Linearfaktoren* zerlegen läßt. Jeder dieser Linearfaktoren verschwindet für einen bestimmten Wert von m ; daher besitzt jedes J zwei Nullstellen, welche zum Teil zusammenfallen. Sie liegen in unserem Falle:

$$J_- = 0 \text{ für } m = -j \text{ (doppelte Nullstelle),}$$

$$J_0 = 0 \text{ für } \begin{cases} m = -j \\ m = +j \end{cases}$$

$$J_+ = 0 \text{ für } m = +j \text{ (doppelte Nullstelle).}$$

Wir bemerken, daß diese Stellen „in der Nähe“ des Randes unseres Schemas liegen. Durch die Form der Ausdrücke (3a) wird daher die Annahme nahe gelegt, daß die quantentheoretisch verschärften J -Werte gerade in den mit Nullen erfüllten Feldern verschwinden. Setzen wir dann nämlich die Summenregeln als ohne Einschränkung auf das Gebiet der „realen“ Intensitäten (Ungln. (2)) gültig voraus, so gelten diese von selbst auch für die „realen“ Intensitäten allein. Es ersetzt also das Verschwinden der Intensitäten „am Rande“ in analytischer Hinsicht die Ungleichungen (2). Kennzeichnen wir nun ein bestimmtes J jeweils durch den größeren der beiden zugehörigen m -Werte des Übergangs¹⁾, so erwarten wir also:

1) Im Anschluß an die Bezeichnungsweise von A. Sommerfeld u. H. Hönl, Sitzungsberichte d. Preuß. Akad. d. Wiss. 9. S. 141. 1925.

$$(5) \quad \begin{cases} J_- = 0 & \text{für } \begin{cases} m = -j \\ m = -j + 1 \end{cases} \\ J_0 = 0 & \text{für } \begin{cases} m = -j \\ m = j \end{cases} \\ J_+ = 0 & \text{für } \begin{cases} m = j \\ m = j + 1 \end{cases} \end{cases}$$

Somit werden wir unter der weiteren Voraussetzung, daß auch die quantentheoretischen Ausdrücke dieselbe Bauart besitzen wie (3a), d. h. ganze rationale Funktionen 2. Grades sind, *eindeutig* zu den Formeln geführt:¹⁾

$$(6) \quad \begin{cases} J_- = \frac{1}{2} (j + m) (j + m - 1) \\ J_0 = (j - m) (j + m) \\ J_+ = \frac{1}{2} (j - m) (j - m + 1). \end{cases}$$

Diese Ausdrücke gehen im Grenzfalle unendlich großer j asymptotisch in (3a) über.

Wir zeigen, daß die Gl. (6) allen Anforderungen genügen, welche an sie zu stellen sind:

1. Zunächst folgt aus den allgemeinen Symmetrieeigenschaften des Schemas, daß im spektroskopischen Aufspaltungsbild symmetrisch gelegene Komponenten (Umkehr des Vorzeichens von Anfangs- und Endwert von m) gleiche Intensität besitzen (*Symmetrieregeln*).²⁾

2. Sodann ist vor allem der Nachweis der *Summenregeln* zu erbringen. Wir bilden die Intensitätssumme für eine Horizontalreihe des Schemas (gleiches Endniveau):

1) Nach Gl. (6) müssen in der Reihe der J_- und J_+ gegeneinander laufend immer dieselben Zahlenfolgen

$$1, 3, 6, 10, 15, 21, 28, 36, \dots$$

auftreten, welche am Rande des Schemas bei einer bestimmten Stelle abbrechen. Diese Zahlen werden in der Arithmetik als „Dreieckszahlen“ (figurierte Zahlen) bezeichnet und können durch die Formel

$$\binom{n}{1} + \binom{n}{2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

dargestellt werden.

2) Die Bezeichnungen „Symmetrieregeln“ und „Polarisationsregeln“ sind aus der Abhandlung des Verf.'s in der Ztschr. f. Phys. **31**. S. 340. 1924 übernommen.

$$(7) \quad \Sigma_H J = J_-(m+1) + J_0(m) + J_+(m).$$

Dies ergibt nach leichter Umrechnung:

$$(8) \quad \Sigma_H J = j(2j+1).$$

Ebenso ist die Intensitätssumme für eine Vertikalreihe (gleiches Anfangsniveau):

$$(9) \quad \Sigma_V J = J_-(m) + J_0(m) + J_+(m+1).$$

Man findet:

$$(10) \quad \Sigma_V J = j(2j-1).$$

Bei der Summierung ist also nach (8) und (10) m herausgefallen. Die Intensitätssummen sind ersichtlich proportional den statistischen Gewichten der magnetisch unaufgespaltenen Anfangs- und Endniveaus j und $j-1$. Gerade das Verhältnis

$$(11) \quad \frac{\Sigma_H J}{\Sigma_V J} = \frac{2j+1}{2j-1},$$

fordern aber die Summenregeln wegen der gleichmäßigen Aufteilung der Gesamtintensität $\Sigma_H \Sigma_V J$ auf die einzelnen magnetischen Niveaus des Anfangs- bzw. Endzustandes des Atoms.¹⁾

3. Ferner ist in den Formeln (6) enthalten, daß die Gesamtstrahlung (im schwachen Magnetfelde) unpolarisiert ist (*Polarisationsregel*). Der Nachweis hierfür ist erbracht, wenn gezeigt wird, daß die im Quereffekt beobachteten Intensitätssummen ΣJ_π und ΣJ_σ für π - und σ -Komponenten einander gleich sind. Da nun die von den σ -Komponenten emittierten Energien im Quereffekt gegenüber den π -Komponenten nur zur Hälfte zur Geltung kommen, so haben wir (bei Berücksichtigung der Symmetrieregeln) zu zeigen, daß die über die (realen) Intensitäten erstreckten J -Summen für eine J_0 -Reihe und eine J_- oder J_+ -Reihe untereinander gleich sind. Wir erhalten nach (6) und Tab. 1:

$$(12) \left\{ \begin{aligned} \Sigma J_\pi &= \sum_{m=-j+1}^{m=j-1} (j^2 - m^2) = \Sigma j^2 - \Sigma m^2 \\ &= (2j-1)j^2 - \frac{(j-1)j(2j-1)}{3} = \frac{j(2j-1)(2j+1)}{3}; \end{aligned} \right.$$

ebenso:

1) Auf eine rationell begründete absolute Normierung haben wir ersichtlich verzichtet.

$$(13) \left\{ \begin{aligned} \sum J_{\sigma} &= \frac{1}{2} \sum_{m=-j+1}^{m=j+1} (j-m)(j-m+1) \\ &= \frac{1}{2} \sum (j^2 - j) - \frac{1}{2} \sum (2j+1)m + \frac{1}{2} \sum m^2 \\ &= \frac{1}{2} (2j-1)j(j+1) + 0 + \frac{(j-1)j(2j-1)}{6} \\ &= \frac{j(2j-1)(2j+1)}{3}; \end{aligned} \right.$$

also in der Tat

$$(14) \quad \sum J_{\pi} = \sum J_{\sigma}.$$

Wir heben hervor, daß der vorstehende Nachweis der Summenregel und Polarisationsregel ebenso für ganz- wie für halbzahlige j - und m -Werte gilt. Bei dem zuletzt geführten Nachweis beruht dies darauf, daß die dabei benutzte Summenformel

$$\sum_{m=1, \frac{1}{2}}^{m=j} m^2 = \frac{j(j+1)(2j+1)}{6}$$

gleichermaßen für ganz- und halbzahlige m -Werte gilt, wobei, wie unter dem Summenzeichen angedeutet, als erstes Glied $m=1$ bzw. $m=1/2$ einzusetzen ist.¹⁾

§ 3. In ähnlicher Weise erledigt sich der Fall $\Delta j = 0$. Die zu betrachtende Linie sei durch den Übergang $j \rightarrow j$ charakterisiert. Unser Schema wird:

Schema 2.

$j+1$	0	$j-1$	$j-2$...	$-j+2$	$-j+1$	$-j$	m
0	J_0	J_+						j
$j-1$	J_-	J_0	J_+					$j-1$
$j-2$		J_-	J_0					$j-2$
\vdots								\vdots
$-j+2$					J_0	J_+		$-j+2$
$-j+1$					J_-	J_0	J_+	$-j+1$
$-j$						J_-	J_0	0
m	j	$j-1$	$j-2$...	$-j+2$	$-j+1$	0	$-j-1$

1) Die Gln. (6) sind auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Voigtschen Schwingungstheorie für den D -Linientypus im Grenzfall schwacher Magnetfelder, die sich hier übrigens schon allein aus Summenregel und Polarisationsregel ergeben.

Auch hier wollen wir die Intensitäten J auf den jeweilig größeren der beiden zugehörigen m -Werte beziehen.

Die Nullstellen der korrespondenzmäßigen Ausdrücke (3a) liegen:

$$J_{\pm} = 0 \text{ für } \begin{cases} m = -j \\ m = +j \end{cases}$$

$$J_0 = 0 \text{ für } m = 0 \text{ (doppelte Nullstelle).}$$

Entsprechend den obigen Überlegungen werden wir bei der quantentheoretischen Verschärfung die Nullstellen von J_+ mit den in Schema 2 durch Nullen gekennzeichneten Feldern am Rande des Schemas zur Deckung bringen; daher quantentheoretisch verschärft:

$$(15) \quad J_{\pm} = 0 \text{ für } \begin{cases} m = -j \\ m = j + 1 \end{cases}.$$

Bei J_0 versagt indessen die bisher verfolgte Methode, da wir in der Nähe des Randes nach (3a) keine Nullstellen annehmen dürfen. Den Ersatz liefert hier das (empirisch gesicherte) *Landésche Verbot* $m = 0 \rightarrow m = 0 \ (\Delta j = 0)$. $m = 0$ ist also eine Nullstelle von J_0 . Wir schließen zugleich aus der korrespondenzmäßigen Form m^2 , daß dies eine doppelte Nullstelle sein müsse. Hiernach und nach (15) müssen die Intensitätsformeln lauten:

$$(16) \quad \begin{cases} J_{\pm} = \frac{1}{2} (j + m) (j - m + 1) \\ J_0 = m^2. \end{cases}$$

Ebenso wie § 2 bestätigen wir die drei genannten Regeln. Im Einklang mit den *Summenregeln* wird

$$(17) \quad \sum_H J = \sum_V J = j(j + 1)$$

unabhängig von m . Zum Beweise der *Polarisationsregel* bilden wir:

$$(18) \quad \sum J_{\pi} = \sum_{m=-j}^{m=j} m^2 = \frac{j(j + 1)(2j + 1)}{3}.$$

und

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} \sum J_\sigma &= \frac{1}{2} \sum_{m=-j+1}^{m=j} (j+m)(j-m+1) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{-j}^j j(j+1) + \frac{1}{2} \sum_{-j}^j m - \frac{1}{2} \sum_{-j}^j m^2 \\ &= \frac{(2j+1)j(j+1)}{2} + 0 - \frac{j(j+1)(2j+1)}{6} \\ &= \frac{j(j+1)(2j+1)}{3}; \end{aligned} \right.$$

daher auch hier:

$$(20) \quad \sum J_\pi = \sum J_0.$$

Der Fall $\Delta j = +1$, $j-1 \rightarrow j$ schließlich läßt sich vollständig auf den in § 2 behandelten zurückführen und entspricht lediglich einer Vertauschung des Anfangs- und Endwertes von m und j .

§ 4. An die vorstehende Ableitung der Intensitätsformeln (6) und (16) mögen noch folgende Bemerkungen angeschlossen werden:

1. Ebenso wie die Summenregeln (Gln. (4)) ist auch die Polarisationsregel in korrespondenzmäßigen Ausdrücken (8) bereits vorgebildet. Wir bilden, indem wir von der diskreten Mannigfaltigkeit zur kontinuierlichen übergehen, die den Summen (12), (13), (18) und (19) entsprechenden Integrale, wobei wir die Ausdrücke (3) einzeln mit $\sin \theta d\theta$ zu multiplizieren und dann von 0 bis π zu integrieren haben. Führen wir zur bequemeren Ausführung der Integration noch die Gl. (1) entsprechende Substitution $\cos \theta = x$ ein, so finden wir:

$$(12', 19') \quad \left\{ \begin{aligned} \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta &= \int_0^\pi (1 - \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta \\ &= -\int_1^{-1} (1 - x^2) dx = \frac{4}{3}, \end{aligned} \right.$$

$$(13') \quad \int_0^\pi (1 \pm \cos \theta)^2 \sin \theta d\theta = -\int_1^{-1} (1 \pm x)^2 dx = \frac{8}{3},$$

$$(18') \quad \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = -\int_1^{-1} x^2 dx = \frac{2}{3}.$$

Es ist also in der Tat analog zu (14):

$$(14') \quad \int_0^\pi \sin^3 \Theta d\Theta = \frac{1}{2} \int_0^\pi (1 \pm \cos \Theta)^2 \sin \Theta d\Theta$$

und zu (20):

$$(20') \quad \int_0^\pi \cos^2 \Theta \sin \Theta d\Theta = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin^3 \Theta d\Theta.$$

Die vorstehenden Integrale entsprechen der klassischen Ausstrahlung bei gleichmäßiger Verteilung der Orientierung der Atomachsen; die Gleichungen (14') und (20') sagen dann aus, daß die klassisch korrespondierende Strahlung unpolarisiert ist. Die Polarisationsregel kann daher ebenso wie die Summenregel als eine sinngemäße Verschärfung des Korrespondenzprinzips angesehen werden.¹⁾

2. Aus Summenregel und Polarisationsregel läßt sich eine Folgerung ziehen, welche die *Resonanzstrahlung der Atome im Magnetfelde* betrifft. Das dabei gewonnene Resultat mag unter Umständen dazu beitragen, die Widersprüche aufzuklären, welche von Seiten des Experiments gegen die Polarisationsregel vorzuliegen scheinen.

Nach der Polarisationsregel ist die von irgendwelchen Atomen spontan emittierte Strahlung auch bei Anwesenheit eines *schwachen* Magnetfeldes²⁾ für alle Beobachtungsrichtungen unpolarisiert. Wir fragen, ob und unter welchen Bedingungen diese Eigenschaft erhalten bleibt, wenn sich die Atome gegenseitig durch Resonanz beeinflussen. Wir greifen ein einzelnes Atom heraus und untersuchen die Einwirkung der übrigen Atome auf dieses. Setzen wir den Raum, welchen die Atome erfüllen, als allseitig hinreichend ausgedehnt voraus, so dürfen wir demnach annehmen, daß das ins Auge gefaßte Atom einem isotropen Strahlungsfelde der Resonanzfrequenz ausgesetzt ist. Dann können wir den Strahlungsvektor der elektrischen Kraft an der Stelle des Atoms in drei aufeinander senkrechte Kom-

1) Vgl. W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. **31**, S. 617. 1924.

2) Wir setzen genauer gesagt voraus, daß die magnetische Aufspaltung einer Spektrallinie so gering ist, daß jede Komponente jede andere merklich noch so beeinflusst, als ob beide Komponenten genau gleiche Frequenz besäßen (eine spektroskopische Auflösung der Linie in ihre Zeemankomponenten also noch nicht möglich ist).

ponenten zerlegen, von denen die eine in der Richtung der magnetischen Kraftlinien (z -Richtung) die beiden andern in der Ebene senkrecht dazu gelegen sind (x - und y -Richtung), und auf welche im Zeitmittel gleiche Energiebeträge entfallen. Wir betrachten nun die Absorption und Reemission des Atoms im Anschluß an die Versuche von Wood und Ellet.¹⁾ Für die Anregung (Absorption) des Atoms in den drei Richtungen x , y , z sind hiernach, wie man in Analogie zum Kirchhoffschen Satze schließt, die im Quereffekt beobachteten Intensitäten von π - und σ -Komponenten maßgebend. Die Anregung der σ -Komponenten durch die Komponenten des Strahlenvektors in der x - und y -Richtung zusammen erfolgt demnach nach Maßgabe der „Sprungzahlen“²⁾ für die σ -Komponenten (der Faktor $\frac{1}{2}$ für die „Intensitäten“ im Quereffekt wird durch die Zahl 2 der Komponenten des Strahlungsvektors kompensiert), wenn die Anregung in der z -Richtung nach Maßgabe der Sprungzahlen für die π -Komponenten erfolgt. Da nun für die Sprungzahlen — hier speziell in bezug auf die magnetischen Anfangsniveaus — die Summenregeln gelten, so folgt, daß alle einzelnen Niveaus des höheren Zustandes gleich stark angeregt werden. Nach unseren Regeln ergibt sich hieraus weiter, daß auch die Reemissions- (Fluoreszenz-) Strahlung *unpolarisiert* sein muß.

Wir ersehen aus dieser Überlegung, daß wir gleiche Anregungen der magnetischen Niveaus im allgemeinen nur unter Voraussetzung der Isotropie des von den Atomen erzeugten Strahlungsfeldes erhalten werden. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, wie es bei den gewöhnlichen Strahlungsquellen (Bogen, Funke usw.) im allgemeinen der Fall ist, so resultiert eine Polarisation der Fluoreszenzstrahlung. Wir wollen die hierbei auftretenden Verhältnisse für die D_2 -Linie des Na ($j = 3/2 \rightarrow j = 1/2$) quantitativ etwas näher verfolgen. Regen wir, indem wir von dem entgegengesetzten Extremfalle linear polarisierter Strahlung ausgehen, in der z -Richtung an, so verhalten sich die senkrecht zum Magnetfelde reemittierten Gesamtintensitäten der π - und σ -Komponenten wie

(a)

8 : 2 .

1) Vgl. z. B. G. Joos, Physikal. Ztschr. 25. S. 130. 1924 sowie E. Pringsheim, ebenda 23. S. 324. 1924.

2) Vgl. Anm. 2 S. 277.

Die Fluoreszenzstrahlung zeigt also ausgesprochene Polarisation parallel zu den magnetischen Kraftlinien. Bei Anregung in der x - oder y -Richtung (mit der gleichen Primärenintensität) ergibt sich das Verhältnis

$$(b) \quad 2:5,$$

also ein starkes Überwiegen der σ -Komponenten. (Die Zahlen in (a) und (b) sind so gewählt, daß sie auch untereinander verglichen werden können.) Durch Kombination von (a) und (b) erhält man die Polarisationsverhältnisse bei Anregung mit unpolarisierter Strahlung. Regen wir mit einer Primärstrahlung senkrecht zum Magnetfelde an, so entfallen auf die z - und x - bzw. y -Richtung gleiche Energien und wir erhalten:

$$(c) \quad (8 + 2):(2 + 5) = 10:7.$$

Bei Anregung parallel zum Felde absorbieren nur die σ -Komponenten und die Reemission erfolgt nach Maßgabe des Verhältnisses (b). Bei gleicher Primärintensität wie für (c) haben wir:

$$(d) \quad 4:10^1).$$

Bei (c) überwiegen die π -, bei (d) die σ -Komponenten in der Fluoreszenzstrahlung. Auf wirkliche Strahlungsquellen angelangt, ergibt sich daher, daß die durch Resonanz erzwungene Polarisation der Strahlung von der Form der Strahlungsquelle wesentlich abhängen muß. Je langgestreckter die Strahlungsquelle in Richtung der Kraftlinien ist, desto überwiegender wird die Resonanz der σ -Komponenten. Wir sprechen die Vermutung aus, daß das experimentell vielfach bestätigte Vorherrschen der σ -Komponenten in dem im Magnetfeld emittierten Lichte²⁾

1) Betrachten wir schließlich die gleichzeitige Einwirkung dreier unpolarisierter Primärstrahlenbündel gleicher Intensität in den drei Hauptrichtungen x , y , z , so bewirkt das Strahlenbündel parallel z eine Fluoreszenzstrahlung gemäß (d), das Strahlenbündel parallel x bzw. y gemäß (c). Insgesamt erhalten wir daher:

$$(4 + 2 \cdot 10):(10 + 2 \cdot 7) = 1:1,$$

d. h. keine Polarisation der Resonanzstrahlung. Die drei Strahlenbündel sind also in ihrer Wirkung einem isotropen Strahlungsfelde äquivalent.

2) W. Wiechern, Experimentelle und theoretische Untersuchung über die teilweise Polarisation des im Magnetfelde emittierten Lichtes. Diss., Göttingen 1913. Vgl. ferner die Beobachtungen von Egoroff und Georgiewsky bei Voigt, Magneto- und Elektrooptik 1908, S. 77. Eine

in dem durch die Form der Lichtquelle bestimmten Resonanzeffekt seine Ursache haben könnte. In der Tat springt nach der Konstruktion der Backlampe, welche bei den Zeemanaufnahmen der letzten Zeit benutzt wurde, der Funke parallel den Kraftlinien über. Der Einfluß wird im allgemeinen um so bedeutender sein, je kleiner die Quantenzahlen j sind, zwischen denen der Übergang stattfindet. Der Polarisierungseffekt dürfte sich demnach in der Hauptserie der Alkalien besonders bemerkbar machen.

Es scheint nicht ausgeschlossen, diese Erklärung des Polarisierungseffektes einer Prüfung durch das Experiment zu unterziehen.

3. Wir können die Endformeln (6) und (16) noch in eine interessante Form bringen. Definieren wir drei Funktionen p , q , r von m , in denen ferner j als Parameter auftritt, durch die Gleichungen:

$$(21) \quad \begin{cases} p(m) = j + m \\ q(m) = j - m \\ r(m) = m \end{cases} ,$$

so können wir (6) und (16) ersichtlich schreiben:

$$(6') \quad \begin{cases} \Delta j = -1, j \rightarrow j-1: \\ \sigma) J_- = \frac{1}{2} p(m) p(m-1) \\ \pi) J_0 = p(m) q(m) \\ \sigma) J_+ = \frac{1}{2} q(m) q(m-1) \end{cases}$$

$$(16') \quad \begin{cases} \Delta j = 0, j \rightarrow j: \\ \sigma) J_{\pm} = p(m) q(m-1) \\ \pi) J_0 = r^2(m) . \end{cases}$$

Da nun in unseren Formeln m definitionsgemäß jeweils den größeren der beiden zu dem betreffenden Übergang gehörigen m -Werte bezeichnet, so bedeutet $m-1$ bei den σ -Komponenten

zusammenfassende Darstellung findet man in W. Voigts Artikel im Graetzschen Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, Bd. IV, S. 624. Neuerdings kommen vor allem die Intensitätsschätzungen von Back in Betracht. Ein wesentlicher Teil des Polarisierungseffektes bei den Zeemanaufnahmen rührt von der Polarisation der Strahlung am Gitter her; vgl. P. Zeeman, Proc. Amsterdam, 26 Oktober 1907.

jeweils die kleinere Quantenzahl des Übergangs. Bei den π -Komponenten sind beide zugehörigen Quantenzahlen gleich m . Wir können demnach die Gl. (6') und (16') so deuten, daß sich (von einem konstanten Faktor abgesehen) die Intensitäten der Zeemankomponenten als *Produkt zweier Faktoren* darstellen lassen, von denen der eine dem Anfangs-, der andere dem Endzustand des Atoms zugeordnet ist. Bei den π -Komponenten kann diese Zuordnung allerdings nicht eindeutig vorgenommen werden.¹⁾ Damit tritt die Darstellung der Intensitäten in eine gewisse Parallele zur Termdarstellung der Frequenzen. Ebenso wie sich die Frequenzen aus zwei „Termen“ zusammensetzen, von denen der eine zum einen, der andere zum anderen stationären Atomzustand gehört, gilt dies nunmehr auch für die Intensitäten. Dabei besteht jedoch ein charakteristischer Unterschied. Während nämlich die Terme, welche die Frequenzen bestimmen, nicht miteinander vertauscht werden können, da sie mit entgegengesetzten Vorzeichen in die Darstellung der Schwingungszahl eingehen — hierauf beruht die Möglichkeit, zwischen „Anfangs-“ und „Endzustand“ zu unterscheiden —, besteht in bezug auf die multiplikativen „Terme“ der Intensitäten eine vollkommene Symmetrie, da bei der Produktbildung diese miteinander vertauscht werden können.

Die Intensitätsgesetze für die Zeemankomponenten sind im übrigen wesentlich einfacher als die Aufspaltungsgesetze der $\Delta\nu$; denn während für letztere nach der Landéschen g -Formel die drei Quantenzahlen s , l , j maßgebend sind²⁾, kommt es für die Intensitäten nur auf den Übergang in der einen Quantenzahl j an. Wir können daher in bezug auf die Intensitäten im übertragenen Sinne von einer *erweiterten Prewstonschen Regel* sprechen.

4. Im Besitze der fertigen Intensitätsformeln sind wir schließlich auch imstande, auf die schon in der Einleitung berührte Frage zurückzukommen, ob die Aussagen des Korrespondenzprinzips über Intensitäten auf den Anfangs-, End- oder irgendeinen Zwischenzustand des Atoms zu beziehen seien. In dieser Form scheint die Frage nicht richtig gestellt zu sein. Eine jede Spektrallinie wird durch Paare von

1) Wir werden in § 9, 1 sehen, wie eine analoge Darstellung auch für die Multiplettintensitäten möglich ist.

2) vgl. § 8.

Quantenzahlen $n_1^{(i)}$ und $n_2^{(i)} = n_1^{(i)} + \Delta n^{(i)}$ charakterisiert. Ebenso wie die Schwingungszahl ν einer Spektrallinie eine gewisse Funktion dieser Quantenzahlen ist:

$$(a) \quad \nu = T(n_1^{(i)}) - T(n_2^{(i)}),$$

so ist die Intensität J eine gewisse *andere* Funktion derselben Quantenzahlen:

$$(b) \quad J = F(n_1^{(i)}, n_2^{(i)}) = f(n_1^{(i)} \Delta, n^{(i)}).$$

Wie wohl nun die Termdarstellung (a) der Frequenzen die Vorstellung diskrete Atomzustände, zwischen denen Übergänge stattfinden, nahe legt, so ist doch a priori die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß die Darstellung (b) der Intensitäten dieselbe einfache Vorstellung (Versinnlichung) nicht mehr zuläßt.¹⁾ Aus diesem Grunde können auch gegen alle Art Mittelungsverfahren „zwischen Anfangs- und Endbahn“ prinzipielle Bedenken erhoben werden.²⁾

II. Multipletts und Bandenspektren.

§ 5. Dieselben allgemeinen Gesichtspunkte führen auch bei den Intensitäten der Multiplett- und Bandenlinien zum Ziel. Dabei ist das Problem in mathematischer Hinsicht wesentlich verwickelter. Die Lösung gelingt durch Anwendung funktionentheoretischer Hilfsmittel.

Ein gemeinsamer Zug der in dieser Abhandlung behandelten Intensitätsprobleme besteht ferner darin, daß ihnen allen dieselben korrespondenzmäßigen Formeln (3) zugrunde liegen:

1) Zwar weisen die Darstellungen (6') und (16') der Zeemanintensitäten, wie wir unter 3. bemerkten, eine gewisse Analogie zu der Termdarstellung der Frequenzenanf. Doch ist, wie wir hervorhoben, die Zuordnung der „Terme“ der Intensitäten zu den Quantenzahlen des „Anfangs“- und „Endzustandes“ bei den π -Komponenten schon nicht mehr eindeutig. Bei den Intensitäten der Multiplett- und Bandenlinien besteht diese Analogie nur noch teilweise.

2) Ein derartiger Weg zur Berechnung der Intensitäten der Zeeman-komponenten wird von Jg. Tamm, Ztschr. f. Phys. **34**, S. 59. 1925 eingeschlagen. Die Mittelung wird hier auf einer Geraden im J_L -Raume zwischen Anfangs- und Endzustand vorgenommen, analog dem Kramers-Bohrschen Verfahren zur Berechnung der ν_{qm} . Die Endformeln stimmen mit den hier abgeleiteten nicht überein.

$$(3') \quad \begin{cases} \text{(I)} & \frac{1}{2} (1 \pm \cos \vartheta)^2 : \sin^2 \vartheta : \frac{1}{2} (1 \mp \cos \vartheta)^2 \\ \text{(II)} & \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta : \cos^2 \vartheta : \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta \end{cases},$$

wobei wir das Argument Θ in (3) zum Unterschied durch ϑ ersetzt haben. Der gemeinsame Grund hierfür liegt darin, daß es sich kinematisch in allen Fällen um eine Präzessionsbewegung handelt.

A. Bandenspektren.

§ 6. Das Modell für die einfachsten Typen von Bandenspektren mit Nullzweig ist der symmetrische Kreisel (idealisierte zweiatomige Molekel). Dem stationären Bewegungszustand entspricht ein gequantelter Drehimpuls um die Figurenachse der Molekel (Verbindungsline der Kerne) mit der Quantenzahl m_0 und ein gequantelter Gesamtdrehimpuls mit der Quantenzahl m . Die Figurenachse, in welche zugleich (im Mittel) das elektrische Moment der Molekel hineinfällt, beschreibt dann eine Präzessionsbewegung um die Achse des gesamten Impulsmoments, wobei die gegenseitige Neigung der Achsen durch

$$(22) \quad \cos \vartheta = \frac{m_0}{m}$$

bestimmt ist.¹⁾ Nach der Bedeutung der Quantenzahlen m und m_0 gilt stets:

$$(23) \quad m_0 \leq m.$$

Was sodann den modellmäßigen Unterschied zwischen den ultraroten Rotationsschwingungsbanden und den sichtbaren Bandenspektren mit Nullzweig anbelangt, so besteht dieser darin, daß für letztere ein Drehimpuls um die Figurenachse vorhanden ist, für erstere nicht. Zur Begründung der Intensitäten der beiden Teilbanden (positiver und negativer Zweig) in den einfacheren Rotationsschwingungsbanden hat schon R. H. Fowler²⁾ Summenregeln herangezogen. Es zeigt sich dabei, daß man, um mit der Erfahrung in Übereinstimmung zu sein, den einzelnen Rotationszuständen m der Molekel die diskreten statistischen Gewichte

1) Vgl. hierzu A. Sommerfeld, *Atombau u. Spektrallinien*, 4. Aufl. Kap. 9, § 6 sowie Anhang 9, S. 816.

2) *Phil. Mag.* 49. S. 1272. 1925.

$$(24) \quad P = 1, 3, 5, 7, \dots$$

beizulegen hat. Denn nur für diese Reihe werden die Intensitäten, wie sich aus nachfolgendem Schema ergibt, eine monoton anwachsende (im besondern lineare) Funktion der Laufzahl der Linien. Da hierbei nach der Auswahlregel des Rotators m nur um ± 1 springen kann, haben wir die mittlere Reihe $\Delta m = 0$ durch Nullen ausgefüllt.

Schema 3.

m'			$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$...
	m		0	1	2	3	4	...
		P	1	3	5	7	9	...
$\frac{1}{2}$	0	1	0	1				
$\frac{3}{2}$	1	3	1	0	2			
$\frac{5}{2}$	2	5		2	0	3		
$\frac{7}{2}$	3	7			3	0	4	
$\frac{9}{2}$	4	9				4	0	...
.
.	.	.						.

Bei der Zuordnung der Gewichte P zu den Rotationsquantenzahlen erhebt sich eine eigenartige Schwierigkeit. Setzen wir mit Sommerfeld $P = 2m + 1$, so wird

$$(23) \quad m = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Statt dieser ganzzahligen Werte hat man, wie Kratzer¹⁾ betont hat, die halbzahligen Werte

$$(24) \quad m' = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \dots$$

zu benutzen, um das Ausfallen der *einen* Nullinie erklären zu können. (Die Reihe (24) entspricht der Landéschen Normierung $P = 2m'$.) Zur Nullinie gehören dann die Übergänge $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ bzw. $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$, welche nach der Frequenzbedingung an *eine* Stelle des Spektrums zusammenfallen. In unserem Schema liegen diese Übergänge in der Fortsetzung des positiven und negativen Zweiges schon außerhalb des Randes, aber unmittelbar an die realen Intensitäten anschließend. Daß zu diesen Übergängen die Intensität 0

1) Münchener Akad. 1922, S. 107; Ann. d. Phys. 71. S. 84. 1923.

gehört, folgt nach den Summenregeln.¹⁾ Wir scheinen somit wegen der Frequenzbedingung zwischen den beiden Reihen (22) und (23) keine freie Wahl mehr zu haben. Wenn wir im folgenden trotzdem in Analogie zu $P = 2j + 1$ bei den Multipletts die Reihe (22) unsern Intensitätsangaben zugrundelegen, so müssen wir uns dabei stets bewußt bleiben, daß wir mit m nur eine Numerierungsziffer, keine unmittelbar mechanisch deutbare Größe kennzeichnen. In demselben formalen Sinne verstehen wir weiterhin bei den sichtbaren Banden mit Nullzweig unter m_0 den kleinsten Wert, den m annehmen kann (vgl. Ungl. (23)); bei den Bandenspektren ohne Nullzweig wird $m_0 = 0$.

Ein Bandensystem als Ganzes ist nunmehr durch einen Quantensprung in m_0 charakterisiert. Die Symmetrie der bisher entwirren Bandenspektren in bezug auf den positiven und negativen Zweig sowie die Deslandressche Termdarstellung deuten auf $\Delta m_0 = 0$. Auf diesen Übergang findet die Proportion (II, 3') Anwendung, wobei ϑ gemäß (22) einzusetzen ist. Banden vom Typus $\Delta m_0 = \pm 1$ dürften dagegen gegenwärtig wohl kaum nachgewiesen sein (Proportion I, 3'). Trotzdem läßt sich auch für diese die Frage nach den Intensitäten ohne größere Schwierigkeiten beantworten (s. § 11).

Die Proportion (II) gilt nach ihrer Ableitung zunächst nur für die relativen Intensitäten J_- , J_0 , J_+ der drei Übergänge $\Delta m = -1$, 0 , $+1$ bei festgehaltenem m (positiver oder R-Zweig, Null- oder Q-Zweig, negativer oder P-Zweig.)²⁾ Postulieren wir aber *Summenregeln*, wonach die Intensitätssummen (in Analogie zu den Gesetzen bei den Multipletts) für Anfangs- und Endniveaus dem Gewichte $P = 2m + 1$ proportional sind, so haben wir jedes Glied der Proportion noch mit $2m + 1$ zu multiplizieren, um angenäherte Intensitäten auch in Abhängigkeit von m zu erhalten. Dies ergibt mit Rücksicht auf (22):

$$(25) \quad J_0 : J_{\pm} = (2m + 1) \frac{m_0^2}{m^2} : \frac{1}{2} (2m + 1) \frac{m^2 - m_0^2}{m^2}.$$

§ 7. *Verschärfung der Intensitätsformeln nach einem funktionentheoretischen Gesichtspunkt.* Wie schon in der Einleitung

1) Hierauf hat mich freundlicherweise Hr. F. London aufmerksam gemacht.

2) Die letzteren Bezeichnungen nach Heurlinger.

hervorgehoben, nehmen wir an, daß alle Intensitätswerte einer spektralen Feinstruktur, von Störungen und dem Einfluß der Boltzmannschen Verteilung gereinigt, in *rationalen Zahlenverhältnissen* zueinander stehen. Wir machen nun die *weitergehende Annahme*, daß auch die *Intensitäten* in ihrer *Abhängigkeit* von *den maßgebenden Quantenzahlen darstellenden Funktionen rationale Funktionen* sind.¹⁾

Wir behandeln in diesem Paragraphen die Bandenspektren mit Nullzweig vom Typus $\Delta m_0 = 0$, $m_0 \neq 0$ nach diesem Gesichtspunkte.

Wir gehen von dem Intensitätsschema aus:

Schema 4.

$$\Delta m_0 = 0.$$

m	m_0	$m_0 + 1$	\dots	$m_0 + p - 1$	$m_0 + p$	\dots
m_0	x_{m_0}	y_{m_0+1}				
$m_0 + 1$	y_{m_0+1}	x_{m_0+1}	.			
.		.	.			
.			.	.		
.				.	y_{m_0+p-1}	
$m_0 + p - 1$			y_{m_0+p-1}	x_{m_0+p-1}	y_{m_0+p}	.
$m_0 + p$				y_{m_0+p}	x_{m_0+p}	.
.					.	.
.					.	.
.					.	.

Das Schema ist nach links oben durch den Minimalwert $m = m_0$ begrenzt, während es nach rechts unten offen ist. Die mittlere diagonale Reihe erfüllen die Intensitäten J_0 , die beiden Parallelreihen J_{\pm} , die wir bzw. mit x und y bezeichnen (wobei $J_- = J$ aus den Summenregeln folgt). Wie die Indizes andeuten, charakterisieren wir hier (wie auch sonst durchweg)

1) Offenbar geht die zweite Annahme über die erste tatsächlich weit hinaus, da bekanntlich nicht jede Funktion, welche für gewisse rationale Werte ihres Arguments (die Quantenzahlen sind ganz- oder halbzahlig!) rationale Funktionswerte annimmt, analytisch auch eine rationale Funktion darstellt. Als Beispiel darf hier die Gauss-Legendresche Γ -Funktion angeführt werden, welche für alle ganzzahligen positiven Werte n ihres Arguments die ganzzahligen Werte $(n-1)!$ annimmt, und doch bekanntlich eine transzendente Funktion ist.

eine Intensität durch die jeweils größere Quantenzahl des betreffenden Übergangs.

Die y lassen sich nun aus den x und den statistischen Gewichten P durch sukzessive Anwendung der Summenregeln berechnen. Man findet:

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} y_{m_0+p} = P_{m_0+p-1} - P_{m_0+p-2} + \dots \pm P_{m_0} \\ \quad - (x_{m_0+p-1} - x_{m_0+p-2} + \dots \pm x_{m_0}) . \end{array} \right.$$

Nach unserer Annahme setzen wir x als eine rationale Funktion von m und m_0 voraus und verlangen gleichzeitig, daß auch y eine rationale Funktion von m und m_0 ist, derart, daß x und y den korrespondenzmäßigen Formen (25) möglichst nahe kommen. In dieser sehr allgemeinen Forderung ist zugleich eine wesentliche Einschränkung für die x enthalten, da es nur für eine wohldefinierte Klasse von Funktionen möglich sein wird, die durch (26) bestimmten Funktionswerte y durch eine rationale Funktion von p bzw. von m zu interpolieren. (Es werde $m = m_0 + p$ gesetzt.) Wir haben daher die analytischen Bedingungen aufzusuchen, unter denen die in (26) auftretenden Reihen mit der veränderlichen Gliederzahl p in einen rationalen Ausdruck in m und m_0 zusammengefaßt werden können. Die Reihe der P kann nun stets durch einen rationalen Ausdruck geschlossen dargestellt werden ($P = 2m + 1$ eine ganze rationale Funktion von m). Nach (25) dürfen wir dagegen x bzw. J_0 , von einem von m unabhängigen Faktor abgesehen, jedenfalls in der Form

$$(27) \quad \frac{L(m)}{Q(m)} = \frac{m + \alpha}{m^2 + 2\beta m + \gamma},$$

d. h. einer gebrochen-rationale Funktion von m annehmen. (L und Q bedeuten die Zeichen für „lineare“ und „quadratische“ Funktion, α , β , γ sind die zu bestimmenden Konstanten.) Summen über rational gebrochene Funktionen lassen sich aber nur unter ganz bestimmten Bedingungen als rationale Funktionen der oberen und unteren Grenze darstellen. (Funktionen, für welche dies möglich ist, wollen wir im folgenden gelegentlich kurz „summierbar“ nennen.)

Wir ersetzen in L und Q das Argument m durch z und nehmen zunächst die Partialbruchzerlegung vor:

$$(28) \quad \frac{L(x)}{Q(x)} = \frac{1}{\mu - \mu'} \left(\frac{\mu + \alpha}{x - \mu} - \frac{\mu' + \alpha}{x - \mu'} \right),$$

wobei

$$(29) \quad \begin{cases} \mu = -\beta + \sqrt{\beta^2 - \gamma} \\ \mu' = -\beta - \sqrt{\beta^2 - \gamma} \end{cases}$$

die Wurzeln von $Q(z)$. Nunmehr betrachten wir die Summe

$$(30) \quad \sum_{z=m_0}^{z=m-1} (-1)^z \frac{L(z)}{Q(z)},$$

welche bis auf das Vorzeichen mit der Reihe der x in (26) übereinstimmt. Um Komplikationen in unseren Überlegungen auszuschließen, sollen m und m_0 als geradzahlig vorausgesetzt werden (eine unwesentliche Einschränkung, welche wir nachträglich leicht würden aufheben können).¹⁾ Die Summe (30) definiert dann für alle geradzahigen Werte m und m_0 eine Funktion dieser Veränderlichen. Die zu beantwortende Frage läßt sich nun folgendermaßen präzisieren: Welche Beziehungen müssen zwischen den Konstanten α , β , γ bestehen, damit die durch die Reihe (30) definierte diskontinuierliche Funktion durch eine *rational*e Funktion $F(m, m_0)$ der nunmehr als kontinuierlich veränderlich angenommenen Argumente m und m_0 interpoliert werden kann?

Da der Absolutwert der Reihenglieder mit wachsendem Argument x unbegrenzt abnimmt, so läßt sich (30) immer in die konvergenten unendlichen Reihen zerlegen:

$$(31) \quad \sum_{m_0}^{m-1} = \sum_{m_0}^{\infty} - \sum_m^{\infty}.$$

Gemäß dieser Zerlegung untersuchen wir die Abhängigkeit der Summe links von der unteren und oberen Grenze, indem wir die Summen rechts in ihrer Abhängigkeit von der unteren Grenze allein betrachten, eine offenbar einfachere Aufgabe, da die obere Grenze jeweils im Unendlichen liegt. Wir definieren daher, unter m und m_0 nunmehr beliebige (komplexe) Variablen verstanden, eine analytische Funktion

$$(32) \quad G(m) = \sum_{z=m}^{\infty} (-1)^z \frac{L(z)}{Q(z)},$$

1) m und m_0 könnten ebenso gut beide als ungerade vorausgesetzt werden.

aus welcher wir

$$(33) \quad F(m, m_0) = G(m_0) - G(m)$$

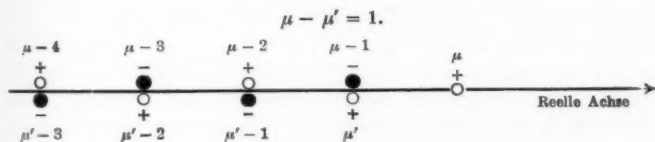
herleiten. Der Wert dieser letzteren Funktion stimmt, wenn m und m_0 im besonderen reell und geradzahlig sind, nach (31), (32) und (33) mit dem Werte der Summe (30) überein. Darüber hinaus ist die so definierte Funktion $F(m, m_0)$ durch das denkbar einfachste analytische Verhalten ausgezeichnet. Denn die Hilfsfunktion $G(m)$, welche wir nach (28) schreiben können:

$$(34) \quad \left\{ \begin{aligned} G(m) &= \frac{1}{\mu - \mu'} \left\{ (\alpha + \mu) \left(\frac{1}{m - \mu} - \frac{1}{m + 1 - \mu} + \frac{1}{m + 2 - \mu} \mp \dots \right) \right. \\ &\quad \left. + (\alpha + \mu') \left(-\frac{1}{m - \mu'} + \frac{1}{m + 1 - \mu'} - \frac{1}{m + 2 - \mu'} \pm \dots \right) \right\} \end{aligned} \right\}$$

ist eine der ganzen komplexen m -Ebene mit Ausnahme der Polstellen erster Ordnung

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} 1. \quad &m = \mu, \quad m = \mu - 1, \quad m = \mu - 2, \quad \dots \\ 2. \quad &m = \mu', \quad m' = \mu' - 1, \quad m = \mu' - 2, \quad \dots \end{aligned} \right.$$

reguläre Funktion der Veränderlichen m . Wegen der im allgemeinen unendlichen Anzahl von Singularitäten ist G und damit auch F im allgemeinen eine transzendente Funktion. Sollen G und F im besonderen *rationale Funktionen* sein, so



Komplexe m -Ebene.

Fig. 1.

müssen die Pole (35) von einer gewissen Stelle an zusammenfallen und sich aufheben (vgl. Fig. 1).¹⁾ Die *hinreichende und notwendige Bedingung* hierfür ist, daß die Wurzeln μ und μ' reell sind und ihre Differenz

$$(36a) \quad \mu - \mu' = 1 \text{ oder } 3 \text{ oder } 5 \text{ oder } 7 \dots$$

1) Den Hinweis hierauf verdanke ich einer freundlichen Mitteilung von Hrn. Prof. Sommerfeld.

oder irgendeine ungerade Zahl ist, während gleichzeitig

$$(36b) \quad \alpha + \mu' = -(\alpha + \mu), \quad \text{d. h. } \mu + \mu' = -2\alpha;$$

oder nach (29):

$$(36) \quad \begin{cases} \alpha = \beta \\ \beta^2 - \gamma = \left(\frac{2n+1}{2}\right)^2, \quad n = 0, 1, 2, \dots \end{cases}$$

Wie aus (34) ersichtlich, heben sich dann alle Glieder bis auf eine ungerade Anzahl heraus; unsere Bedingungen sind also jedenfalls hinreichend.¹⁾ Die Fälle, daß

$$\mu - \mu' = 2 \text{ oder } 4 \text{ oder } 6 \text{ oder } 8 \dots$$

oder irgendeine (von 0 verschiedene) gerade Zahl ist, kommen dagegen nicht in Betracht; es müßte dann nämlich gleichzeitig sein:

$$\alpha + \mu = \alpha + \mu', \quad \text{d. h. } \mu - \mu' = 0,$$

was einen Widerspruch enthält. Ebenso ist der Fall $\mu - \mu' = 0$ auszuschließen, für welchen die Partialbruchzerlegung nicht möglich ist. In diesem Falle wird

$$G(m) = \frac{m + \alpha}{(m + \beta)^2} - \frac{m + 1 + \alpha}{(m + 1 + \beta)^2} + \frac{m + 2 + \alpha}{(m + 2 + \beta)^2} - \dots,$$

also jedenfalls transzendent. Wir erkennen nunmehr aus der Anordnung der Pole (35) leicht (Fig. 1), daß die Bedingungen (36a) und (36b) bzw. (36) zugleich notwendig sind.

Schließlich haben wir uns noch von der Willkür, welche in der speziellen Wahl des Ansatzes (32), (33) liegt, zu befreien. Hierzu genügt die Bemerkung, daß eine rationale Funktion bereits durch eine endliche Anzahl von Bestimmungsstücken festgelegt ist. Da nun durch die Reihe (30) die Werte der Funktion $F(m, m_0)$ sogar an unendlich vielen Stellen vorgegeben werden, so ist es nachträglich gleichgültig, mittels welcher analytischen Funktionen wir die Bedingungen der Rationalität gefunden haben.²⁾

Die Bedingungengleichungen (36) erlauben, zwei der un-

1) $\mu - \mu' = -1$ oder -3 oder -5 oder $-7 \dots$ statt (36a) bietet nichts Neues (Vertauschung von μ und μ').

2) $F(m, m_0)$ ist die sogenannte Hauptlösung der Differenzengleichung des Problems, vgl. z. B. N. E. Nörlund, Differenzenrechnung (Grundlehren der mathem. Wiss.), S. 40.

bestimmten Konstanten α, β, γ , etwa α und γ , zu eliminieren. Machen wir die nach (36) mögliche einfachste Annahme: $n=0$, $\beta^2 - \gamma = \frac{1}{4}$, so wird nach (27)

$$(37a) \quad \frac{L(m)}{Q(m)} = \frac{m + \beta}{(m + \beta - \frac{1}{2})(m + \beta + \frac{1}{2})}$$

und, da $\mu = \frac{1}{2} - \beta$, $\mu' = -\frac{1}{2} - \beta$,

$$(38a) \quad G(m) = \frac{\alpha + \mu}{m - \mu} = \frac{\frac{1}{2}}{m - \frac{1}{2} + \beta}.$$

Für $n=1$, $\beta^2 - \gamma = \frac{9}{4}$; $\mu = \frac{3}{2} - \beta$, $\mu' = -\frac{3}{2} - \beta$ wird dagegen

$$(37b) \quad \frac{L(m)}{Q(m)} = \frac{m + \beta}{(m + \beta - \frac{3}{2})(m + \beta + \frac{3}{2})},$$

$$(38b) \quad G(m) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m - \frac{3}{2} + \beta} - \frac{1}{m - \frac{1}{2} + \beta} + \frac{1}{m + \frac{1}{2} + \beta} \right)$$

usw. Man übersieht leicht: Für noch höhere Ansätze kompliziert sich zwar nicht $L(m)/Q(m)$, dagegen $G(m)$ und damit $F(m, m_0)$ schrittweise. Nach (26) müssen daher in y nacheinander Nenner 1., 3., 5. usw. Grades in m auftreten, während nach dem Korrespondenzprinzip, Gl. (25), ein Nenner m^2 zu erwarten ist. Man bemerkt aber zugleich, daß der quantenstatistische Faktor $2m+1$ zusammen mit $\frac{1}{2}m^2$ ein asymptotisches Verhalten wie $1/m$ ergibt. Wir treffen somit unsere Wahl zugunsten der Formeln (37a) und (38a), als den durch größte Einfachheit ausgezeichneten.¹⁾

Außer in der Unbekannten β liegt eine weitere Unbestimmtheit in dem zu $L(m)/Q(m)$ hinzuzufügenden (von m unabhängigen) Normierungsfaktor. Diese letztere Unbestimmtheit läßt sich aber beheben. Normieren wir die Intensitäten dadurch, daß wir in (26) direkt $P = 2m+1$ einsetzen, so werden die Intensitätsformeln:

$$(39) \quad \begin{cases} J_0 = x_m = 2m_0(m_0 + \beta - \frac{1}{2}) \frac{m + \beta}{(m + \beta - \frac{1}{2})(m + \beta + \frac{1}{2})} \\ J_{\pm} = y_m = \frac{(m - m_0)(m + m_0 + \beta - \frac{1}{2})}{m + \beta - \frac{1}{2}}. \end{cases}$$

1) Wir nehmen also an, daß sich bei der Verschärfung der Formeln (26) eine Potenz m herauskürzt.

Bei dem rechnerischen Nachweis dieser Formeln, welchen wir, da er einige Umständlichkeiten erfordert, übergehen, war der folgende Gesichtspunkt maßgebend: Bildet man gemäß (26) die sukzessiven Werte von y , so erkennt man leicht, daß sich wegen des wechselnden Vorzeichens der Reihenglieder x alle y_m mit geradem Index einerseits, ungeradem Index andererseits durch einheitliche analytische Ausdrücke darstellen lassen, daß aber beide Darstellungen im allgemeinen in einem Parameterwert voneinander verschieden sind. Damit beide Darstellungen auch in diesem übereinstimmen, müssen P und x in bestimmter Weise gegenseitig normiert sein.¹⁾ Einer solchen Normierung entsprechen die Ausdrücke (39). Fordert man nun in möglichster Anlehnung an das Korrespondenzprinzip, daß die ersten Glieder der Entwicklung von J_0/J_{\pm} nach fallenden Potenzen von m , wenn man einerseits die Ausdrücke (25), andererseits (39) einsetzt, miteinander übereinstimmen, so ergibt sich $\beta = 1/2$. Daher nach (39):

$$(40) \quad \begin{cases} J_0 = m_0^2 \frac{2m+1}{m(m+1)} \\ J_{\pm} = \frac{m^2 - m_0^2}{m} \end{cases}$$

Wir verschweigen nicht, daß der letzte Schluß nicht ganz zwingend ist wegen der Willkür, welche der Definition von m_0 anhaftet (vgl. S. 293). Wir werden die Formeln (40) in § 11, 2 in anderer Weise bestätigen.

B. Multipletta.)

§ 8. Bei den Multipletts (beliebiger Stufe) legen wir den Proportionen (3') S. 291 folgende Modellvorstellung zugrunde: Das gesamte Impulsmoment der nicht abgeschlossenen Schalen

1) Verschiedene Darstellungen für gerade und ungerade m -Werte können einem regelmäßigen Intensitätswechsel von starken und schwachen Linien entsprechen. Derartige Intensitätsanomalien sind tatsächlich bei den positiven und negativen Stickstoffbanden sowie bei den positiven Kohlebanden beobachtet worden, wobei es dahingestellt sei, ob es sich etwa nur um bloße Ineinanderschiebung zweier Serien handelt. Diese Intensitätsanomalie tritt aber sicher nicht bei den Cyanbanden auf. Vgl. R. Mecke, Ztschr. f. Phys. **32**, S. 829. 1925.

2) Vgl. hierzu A. Sommerfeld und H. Hönl, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. **9**, S. 141. 1925; in diesem Abschnitt als a. a. O. zitiert. Die Quantenzahlen, die a. a. O. j_s und j_a genannt wurden, bezeichnen wir jetzt im Anschluß an neuere Arbeiten mit s und l .

des Atoms werden nach Heisenberg¹⁾ durch die Quantenzahl l charakterisiert. Dann entspricht einem

$$\begin{aligned} \text{Term: } & S, P, D, F, G, \dots \\ l = & 0, 1, 2, 3, 4, \dots \end{aligned}$$

Ferner ist für jeden Multipletterm charakteristisch seine Multiplizität r . Diese berechnet sich aus dem Impuls s des Atoms im S -Zustande ($l = 0$) aus der Gleichung

$$r = 2s + 1.$$

Aus l und s setzt sich das gesamte Impulsmoment j des Atoms vektoriell zusammen, um welches s und l eine Präzession ausführen. Unter ϑ verstehen wir dann den Winkel zwischen j und l in dem Vektorendreieck s, l, j , also denjenigen Winkel, welcher der Seite s gegenüberliegt. Somit berechnet sich ϑ aus den drei Seiten des Dreiecks:

$$(41) \quad \cos \vartheta = \frac{j^2 + l^2 - s^2}{2lj}.$$

Zu einem Quantensprung in l um ± 1 gehören die Proportionen (I, 3'), zu einem solchen um 0 die Proportionen (II, 3'). $\Delta l = \pm 1$ tritt nach der allgemeinen Termsystematik nur bei Kombinationen zwischen „ungestrichenen“ Termen untereinander und „gestrichenen“ Termen untereinander auf. Zu dieser Klasse gehören die am längsten bekannten Multiplettstrukturen. $\Delta l = 0$ kommt dagegen nur bei Kombinationen zwischen gestrichenen und ungestrichenen („heteromorphen“) Termen vor (Auswahlregel von Laporte). Nunmehr verhalten sich die Intensitäten J_-, J_0, J_+ der Übergänge $\Delta j = -1, 0, +1$ bei festgehaltenem j angenähert wie die aufeinander folgenden Glieder der zugehörigen Proportion (3'). Um die relativen Intensitäten auch in Abhängigkeit von j angenähert zu erhalten, haben wir, wie durch die *Summenregeln* nahe gelegt wird, jedes Glied der Proportion mit dem statistischen Gewichte $P = 2j + 1$ zu multiplizieren. Die noch unverschärften Formeln sind daher nach (41), wie eine einfache Umrechnung ergibt:

$$\begin{aligned} \Delta l = -l, \text{ Multiplett } l \rightarrow l-1: \\ (42) \left\{ \begin{aligned} J_- : J_0 : J_+ &= (2j+1) \frac{\{(j+l)^2 - s^2\}}{16j^2 l^2} \\ &: (2j+1) \frac{\{(j+l)^2 - s^2\} \{s^2 - (j-l)^2\}}{8j^2 l^2} : (2j+1) \frac{\{s^2 - (j-l)^2\}}{16j^2 l^2}. \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

1) W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 32. S. 345. 1925.

$\Delta l = 0$, Multiplett $l \rightarrow l$:

$$(43) \left\{ \begin{array}{c} J_0 : J_{\pm} \\ = (2j+1) \frac{\{j^2 + l^2 - s^2\}}{8j^2 l^2} : (2j+1) \frac{\{j + l^2 - s^2\} \{s^2 - j - l^2\}}{16j^2 l^2} \end{array} \right.$$

Die Intensitäten der Multipletts $\Delta l = +1, l-1 \rightarrow l$ gehen aus $\Delta l = -1, l \rightarrow l-1$ durch bloße Vertauschung des Anfangs- und Endwertes von j und l hervor.

A. a. O. wurde die jetzige Quantenzahl l im wesentlichen mit der azimuthalen Quantenzahl k des Leuchtelektrons identifiziert ($l = k - 1$). Auf Grund der ursprünglichen Modellvorstellung lassen sich die zu $\Delta l = 0$ gehörigen korrespondenzmäßigen Formeln (II, 3') nur unter sehr künstlichen Annahmen ableiten.¹⁾ Beim gegenwärtigen Modell fällt indessen, wie schon Kronig²⁾ hervorhebt, diese Schwierigkeit fort. Daß unsere Intensitätsformeln auch im Falle $\Delta l = 0$ recht gut mit der Erfahrung übereinstimmen, darf als eine Bestätigung der der neuen Termsystematik zugrunde liegenden Vorstellungen angesehen werden.

Interkombinationen (Kombination zwischen verschiedenen Termsystemen r) schließen wir vorerst aus (vgl. § 12, 3).

§ 9. *Die Intensitätsformeln für die Multiplettlinien und ihre Eindeutigkeit.* Die quantentheoretische Verschärfung der Intensitätsformeln (42) und (43) kann in zwei Schritten vorgenommen werden.

1. Die aus den geschweiften Klammern gebildeten Ausdrücke sind insgesamt Polynome 4. Grades in den Quantenzahlen s, l, j , von denen sich jedes mit Ausnahme des Zählers in $J_0, \Delta l = 0$ in 4 reelle Linearfaktoren zerlegen läßt. Dieser Umstand legt es nahe, die bei den Intensitäten der Zeeman-komponenten (§ 2 und 3) benutzte Methode der Verschärfung anzuwenden.

Die Linearfaktoren verschwinden:

1) Vgl. A. Sommerfeld u. W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 11. S. 143. 1922.

2) R. de L. Kronig, Ztschr. f. Phys. 33. S. 216. 1925.

$$\Delta l = -1 : J_- = 0 \text{ für } \begin{cases} j = -s - l \text{ (doppelt. Nullst.)} \\ j = s - l \text{ („ „)} \end{cases}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta l = 0 : J_0 = 0 \\ \Delta l = -1 : J_{\pm} = 0 \end{array} \right\} \text{ für } \begin{cases} j = -s - l \\ j = s - l \\ j = l - s \\ j = l + s \end{cases}$$

$$\Delta l = -1 : J_+ = 0 \text{ für } \begin{cases} j = l - s \text{ (doppelt. Nullst.)} \\ j = l + s \text{ („ „)} \end{cases}$$

Von diesen Nullstellen kann jede mit Ausnahme von $-s-l$ in der Nähe des Randes eines Schema 1 bzw. 2 liegen, analog gebildeten Schemas. Die Begrenzung dieser Schemata ist dann durch die äußersten j -Werte (algebraische Addition von s und l)

$$l > s \text{ (permanente Multiplizität): } l + s \dots l - s$$

$$l < s \text{ (impermanente „ „): } s + l \dots s - l$$

bestimmt. Wie die Zähler in (42) und (43) — von der genannten Ausnahme abgesehen — daher quantentheoretisch festzulegen sind, wurde a. a. O. § 5 beschrieben.¹⁾ Dabei ergeben sich auch diejenigen „verschärften“ Nullstellen, welche nicht in der Nähe eines Randes gelegen sind ($-s-l$) eindeutig durch „Spiegelung“ in bezug auf die Stelle $j = -\frac{1}{2}$ ²⁾ (vgl. hierzu die graphischen Darstellungen a. a. O. § 6). Nach den korrespondenzmäßigen Formeln (42) und (43) gehen nämlich J_- und J_+ ineinander über, wenn man j durch $-j$ ersetzt, während J_0 in sich selbst übergeht. (Antisymmetrie der Intensitäten in bezug auf die Stelle $j = 0$.) Die Summenregeln, welche Proportionalität der Intensitätssummen mit dem Quantengewicht $2j+1$ verlangen, zeigen aber, daß diese Antisymmetrie exakt in bezug auf die Stelle $j = -\frac{1}{2}$ besteht.

Unter Hinweis auf die frühere Arbeit von Sommerfeld und Verf. können wir somit gleich zum Resultat übergehen und dieses folgendermaßen zusammenfassen: Führen wir die Abkürzungen

$$(44) \begin{cases} P(j) = (j+l-s)(j+l+s+1) = (j+l)(j+l+1) - s(s+1) \\ Q(j) = (-j+l+s)(j-l+s+1) = s(s+1) - (j-l)(j-l+1) \\ R(j) = j(j+1) + l(l+1) - s(s+1) \end{cases}$$

1) Daß die Nullstellen der Zählerfaktoren unter Umständen durch die hinzutretenden Nenner aufgehoben werden könnten, bedeutet keine wesentliche Schwierigkeit; wir betrachten derartige Fälle weiter unten.

2) Dieses Argument wurde a. a. O. selbst noch nicht hervorgehoben.

ein, so entsprechen den Zählerfaktoren in (42) und (43) die folgenden Kombinationen:

$$\begin{aligned} \Delta l = -1, l \rightarrow l-1: \\ (45) \quad \left\{ \begin{array}{l} J_- : \frac{1}{2} P(j) P(j-1) \\ J_0 : P(j) Q(j) \\ J_+ : \frac{1}{2} Q(j) Q(j-1) \end{array} \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta l = 0, l \rightarrow l: \\ (46) \quad \left\{ \begin{array}{l} J_+ : \frac{1}{2} P(j) Q(j-1) \\ J_0 : \frac{1}{2} R(j)^2. \end{array} \right. \end{aligned}$$

Allerdings gelingt a. a. O., wie erwähnt, die Begründung des Zählerfaktors $R(j)^2$ in J_0 , $\Delta l = 0$ nicht auf diesem Wege, da die Nullstellen von $R(j)$ nicht die Begrenzung des Schemas der realen Intensitäten bilden (sondern unter Umständen in dasselbe hineinfallen und dabei zu einem charakteristischen Auswahlverbot Anlaß geben, vgl. a. a. O. § 4, S. 153). Indessen drängt sich in diesem Ausnahmefalle die quantentheoretische Verschärfung in Analogie zur Landéschen g -Formel nahezu von selbst auf.¹⁾ Wie man sofort sieht, folgt aus $R(j)^2$ für $l = s$ das Landésche Verbot $j = 0 \rightarrow j = 0$ (entsprechend dem zweiten Landéschen Verbot $m = 0 \rightarrow m = 0$, $\Delta j = 0$ bei den Zeemaneffekten).

Eine bemerkenswerte Analogie zu den Intensitäten der Zeemankomponenten tritt in der vollkommenen Übereinstimmung der Formen (6) und (16) und (45) und (46) einerseits, andererseits hervor (Ersetzung von p, q, r durch P, Q, R und des Arguments des m durch j). Auf das Interesse, das die hierin zum Ausdruck gelangende Symmetrie in bezug auf Anfang- und Endniveau besitzt, wurde schon § 4 hingewiesen. Allerdings wird bei den Multipletts diese Symmetrie durch die noch hinzutretenden Bestandteile wesentlich gestört.

2. Betrachten wir von jetzt an die Zählerfaktoren in (42) und (43) als festgelegt, so gilt es noch die übrigen Faktoren,

1) Der Zähler in der g -Formel geht aus $R(j)$ durch Vertauschung von l und s hervor.

zu verschärfen, welche zusammengefaßt (von einem belanglosen von j unabhängigen Faktor $1/4 l^2$ abgesehen) gleich

$$(47) \quad \frac{2j+1}{2j^2}$$

sind. Wir postulieren nun weiter nichts, als daß die zu (45) und (46) noch hinzutretenden Bestandteile die Form $L(j)/Q(j)$, Gl. (27), besitzen. Bei der Bestimmung der Konstanten α, β, γ verfahren wir ganz nach dem Muster der Beweisführung in § 7. Daß es sich hier im Gegensatz zum Bandenfalle um ein endliches Intensitätsschema handelt, bedeutet keine wesentliche Verschiedenheit, da das Schema der realen Intensitäten nach unserer Annahme nach beiden Seiten unbegrenzt ins Gebiet der irrealen Intensitäten (analytisch) fortgesetzt werden kann.

$\Delta l = 0$. Wir schreiben J_0 in der Form:

$$(48) \quad J_0 = \frac{L(j)}{Q(j)} \{j^2(j+1)^2 + 2aj(j+1) + a\},$$

wobei

$$(49) \quad a = l(l+1) - s(s+1).$$

Da nun $L(j)/Q(j)$ nicht mehr von l und s abhängt, so läßt sich die Summe $\Sigma \pm J_0$ nur dann durch eine rationale Funktion der oberen und unteren Grenze darstellen, wenn sich dasselbe von jedem der drei Einzelglieder behaupten läßt, die durch Ausmultiplizieren der Klammer entstehen. Wir haben daher:

$$(50) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{a) für } \frac{L(j)}{Q(j)} \\ \text{b) für } \frac{L(j)}{Q(j)} j(j+1) \\ \text{c) für } \frac{L(j)}{Q(j)} j^2(j+1)^2 \end{array} \right.$$

unabhängig voneinander die Bedingungen aufzusuchen, unter denen die betreffenden Ausdrücke „summierbar“ sind (vgl. S. 295). Sodann handelt es sich darum, welche der aufgefundenen Bedingungen in allen drei Fällen hinreichend sind.

a) Für den ersten der Ausdrücke (50) haben wir die Bedingung der „Summierbarkeit“ schon in § 7 gefunden: Es ergab sich (31):

$$(51) \quad \begin{cases} \alpha = \beta \\ \beta^2 - \gamma = \left(\frac{2n+1}{2}\right)^2, \quad n = 0, 1, 2, \dots \end{cases}$$

b) Wir nehmen in dem zweiten Ausdruck die Partialbruchzerlegung vor:

$$(52) \quad \frac{j + \alpha}{j^2 + 2\beta j + \gamma} j(j+1) = Aj + B + \frac{C}{j - \mu} + \frac{C'}{j - \mu'}$$

mit der gleichen Bedeutung von μ und μ' wie oben Gl. (29). Koeffizientenvergleich der Potenzen von j liefert:

$$(53) \quad \begin{cases} A = 1 \\ B = \alpha + 1 - 2\beta \\ (\mu - \mu') C = \mu (\alpha - 2\beta B + \gamma) - \gamma B = c \\ -(\mu - \mu') C' = \mu' (\alpha - 2\beta B + \gamma) - \gamma B = c'. \end{cases}$$

Da sich nun in (52) die Summe über den ganzen rationalen Bestandteil $Aj + B$ jedenfalls durch eine rationale Funktion darstellen läßt, bekommt es weiterhin nur auf den gebrochen-rationalen Teil

$$\frac{C}{j - \mu} - \frac{C'}{j - \mu'}$$

an. Die Bedingungen für dessen „Summierbarkeit“ sind nach § 7 dieselben wie diejenigen, unter denen die Funktion

$$G(z) = \frac{1}{\mu - \mu'} \left\{ c \left(\frac{1}{z - \mu} - \frac{1}{z + 1 - \mu} + \frac{1}{z + 2 - \mu} - \dots \right) + c' \left(-\frac{1}{z - \mu'} + \frac{1}{z + 1 - \mu'} - \frac{1}{z + 2 - \mu'} + \dots \right) \right\},$$

der komplexen Veränderlichen z eine rationale Funktion darstellt. Hierfür ist hinreichend und notwendig (vgl. S. 297), daß (36a) erfüllt ist, während gleichzeitig

$$(55) \quad c + c' = 0.$$

Diese letztere Bedingung ergibt nach (53) und (29) umgeformt die Gleichung:

$$(56) \quad \beta [\alpha - 2\beta (\alpha + 1 - 2\beta) + \gamma] + \gamma (\alpha - 1 + 2\beta) = 0. \quad 1)$$

1) Ist $\beta = \frac{1}{2}$, $\gamma = 0$ ($n = 0$), so ist die Gl. (56) in α identisch erfüllt. Dem entspricht es, daß

$$\frac{j + \alpha}{j^2 + j} j(j+1) = j + \alpha$$

als Linearfunktion von j für beliebige Werte α „summierbar“ ist.

Sollen nun gleichzeitig $\frac{L(j)}{Q(j)}$ und $\frac{L(j)}{Q(j)} j(j+1)$ „summierbar“ sein, so muß nebeneinander (51) und (56) gelten. Durch Elimination von α und γ entsteht:

$$(57) \quad 2\beta^3 - \left(\frac{2n+1}{2}\right)^2 = 0$$

mit den reellen Lösungen:

$$(57a) \quad \left\{ \begin{array}{l} \beta = \frac{1}{2} \sqrt[3]{(2n+1)^2} \\ = \frac{1}{2}, \frac{\sqrt[3]{9}}{2}, \frac{\sqrt[3]{25}}{2}, \frac{\sqrt[3]{49}}{2}, \dots \\ (n = 0, \quad 1, \quad 2, \quad 3, \quad \dots). \end{array} \right.$$

Wir sehen somit, daß sich der zu $n = 0$ gehörige Wert $\beta = 1/2$ von selbst als der einfachste darbietet. Vollständige Eindeutigkeit erzielen wir aber erst durch Heranziehung des letzten Ausdrucks (50).

c) Die Partialbruchzerlegung ergibt für diesen:

$$(58) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{j+\alpha}{j^3+2\beta j+\mu} j^2(j+1)^2 = Aj^3 + Bj^2 + Cj + D \\ + \frac{E}{j-\mu} + \frac{E'}{j-\mu'}, \end{array} \right.$$

mit den Konstanten:

$$(59) \quad \left\{ \begin{array}{l} A = 1 \\ B = \alpha + 2 - 2\beta \\ C = 1 - 2\alpha - \gamma - 2\beta B \\ D = \alpha - \gamma B - 2\beta C \\ (\mu - \mu') E = -\mu (\gamma C + 2\beta D) - \gamma D = e \\ -(\mu - \mu') E' = -\mu' (\gamma C + 2\beta D) - \gamma D = e'. \end{array} \right.$$

Analog (55) findet man

$$(60) \quad e + e' = 0,$$

woraus nach Elimination von C und D nach (59) und α und γ nach (51) die Gleichung:

$$(61) \quad \left(\beta - \frac{1}{2} \right) \left[\beta^2 - \beta + \left(\frac{2n+1}{2} \right)^2 \right] = 0$$

hervorgeht.¹⁾ Man sieht sofort, daß

$$(62) \quad \beta = \frac{1}{2}$$

eine Lösung von (61) ist. Neben dieser Lösung existieren nur noch für $n = 0$ zwei reelle Lösungen, nämlich wieder $\beta = 1/2$ ($\beta = 1/2$ ist für $n = 0$ eine dreifache Lösung); für $n > 0$ werden die anderen Lösungen komplex und sind daher eo ipso auszuschließen.

Wir erkennen somit: (48) ist nur summierbar für $n = 0$, $\alpha = \beta = 1/2$, $\gamma = 0$. Daher ergibt sich eindeutig

$$(63) \quad \frac{L(j)}{Q(j)} = \frac{j + \frac{1}{2}}{j(j+1)},$$

womit der zu erbringende Nachweis geführt ist.

Mit J_0 sind weiterhin J_{\pm} und J_{\pm} nach den Summenregeln bestimmt²⁾; wir gelangen daher notwendig zu den a. a. O. § 3 abgeleiteten Formeln, Gl. (15) und (20):

$$(64) \quad \begin{cases} J_0 = \frac{r}{4} \cdot \frac{2l+1}{l(l+1)} \cdot \frac{2j+1}{j(j+1)} R^2(j), \\ J_{\pm} = \frac{r}{4} \cdot \frac{2l+1}{l(l+1)} \cdot \frac{P(j) Q(j-1)}{j}, \end{cases} \quad (r = 2s+1)$$

für welche damals die Gültigkeit der Summenregeln nachgewiesen wurde. Über die Normierung siehe daselbst.

$\Delta l = -1$. Die Behandlung dieser Multiplettklasse läßt sich vollständig auf den eben behandelten Fall $\Delta l = 0$ zurückführen. Wir machen nach (45) den Ansatz:³⁾

$$(65) \quad J_0 = \frac{L(j)}{Q(j)} \{ P(j) Q(j) \}$$

wobei wir (44) umformen:

$$\begin{aligned} P(j) &= j(j+1) + 2lj + l(l+1) - s(s+1) \\ -Q(j) &= j(j+1) - 2lj + l(l-1) - s(s+1). \end{aligned}$$

Durch Ausmultiplizieren entsteht:

1) Eigentlich sollte man eine Gleichung 5. Grades in β erwarten. Die Glieder mit β^3 und β^4 fallen aber heraus.

2) Bei der Berechnung der J_{\pm} aus J_0 und P ist ebenso wie in § 7 wieder die Normierung der J_0 und P maßgebend. Diese ergibt sich auch hier aus der Bedingung, daß die analytischen Ausdrücke J_{+} und J_{-} für gerade und ungerade j übereinstimmen sollen.

3) $L(j)/Q(j)$ ist hierin gemäß (27) einzusetzen.

$$(66) \quad \begin{cases} J_0 = -\frac{L(j)}{Q(j)} \{ j^2(j+1)^2 + bj(j+1) + c \} \\ b = -4l^2 \\ c = l^2(l^2 - 1) - 2l^2s(s+1) + s^2(s+1)^2. \end{cases}$$

Wie man sieht, stimmt die rechte Seite von (66) in ihrem Bau bis auf den Wert der Konstanten b, c vollständig mit demjenigen von (48) überein. Wir schließen hieraus wieder auf das Bestehen der Gleichung (63). Somit werden auch die a. a. O., Gln. (6), angegebenen Formeln bestätigt¹⁾:

$$(67) \quad \begin{cases} J_- = \frac{r}{4l} \cdot \frac{P(j)P(j-1)}{j} \\ J_0 = \frac{r}{4l} \cdot \frac{2j+1}{j(j+1)} P(j)Q(j) \\ J_+ = \frac{r}{4l} \cdot \frac{Q(j)Q(j-1)}{j}. \end{cases}$$

3. Es werde ein Punkt in der Begründung der Intensitätsformeln (64) und (67) noch besonders hervorgehoben. Die Zählerfaktoren wurden so bestimmt, daß die irrealen Intensitäten am Rande der zugehörigen Intensitätsschemata analytisch den Wert 0 annehmen sollten. Es zeigt sich nun nachträglich, daß die fertigen Formeln dieser Bedingung nicht ausnahmslos genügen, da es vorkommt, daß eine Nullstelle (1. Ordnung) des Zählers durch eine Nullstelle (1. Ordnung) des Nenners kompensiert wird und ein endlicher Wert entsteht.

Bei den Multipletts $\Delta l = 0$ tritt dieser Fall allerdings nicht ein.²⁾ Anders bei den Multipletts $\Delta l = \pm 1$ (vgl.

1) Was die Verschärfung des in (42) und (43) noch allen Gliedern der Proportion gemeinsamen Faktors (47) anlangt, so ist interessant, den Unterschied zwischen J_0 und J_{\pm} zu beachten: Wurde aus (47) nach (64) und (67) für J_0 : $\frac{2j+1}{2j(j+1)}$, so wird hieraus für J_{\pm} : $\frac{1}{j}$.

2) Die kritischen Stellen liegen hier für $\Delta j = \pm 1$ bei $j = 0$ (Verschwinden des Nenners in (64)). Damit sich diese Stellen an das Schema der realen Intensitäten unmittelbar anschließen, muß zugleich $l = s$ sein. In diesem Falle wird aber

$$(68) \quad J_{\pm}(0) = \text{Const.} \lim_{j=0} \frac{P(j)Q(j-1)}{j} = 0,$$

da sowohl $P(j)$ wie $Q(j-1)$ einzeln den Wert 0 annehmen.

Schema 1, a. a. O.). Eine Nullstelle des Nenners $j = 0$ kommt hier nur für $l = s$ in den Übergängen vor:

$$\text{a) } l = s + 1 \rightarrow l - 1 = s$$

$$\text{b) } l = s \rightarrow l - 1 = s - 1.$$

Im Falle a) (permanente Komponentenzahl des Multipletts) wird

$$l + s = 2s + 1, \quad l - s = 1,$$

und die Berechnung der endlichen Grenzwerte von J_+ und J_0 , Gln. (67), ergibt nach (44):

$$\begin{aligned} J_+(0) &= C \cdot \lim_{j=1} \frac{1}{j} (-j + 2s + 1) j (-j + 2s + 2) (j - 1) \\ &= -C \cdot (2s + 1)(2s + 2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_0(0) &= C \cdot \lim_{j=0} \frac{2j + 1}{j(j + 1)} (j + 1)(j + 1 + 2s + 1) \\ &\quad (-j + 2s + 1)j \\ &= C(2s + 1)(2s + 2); \end{aligned}$$

es ist also

$$(69) \quad J_+(0) + J_0(0) = 0.$$

Im Falle b) (impermanente Komponentenzahl) werden

$$l + s = 2s, \quad l - s = 0$$

und die Grenzwerte von J_- und J_0 ($j = 0$):

$$\begin{aligned} J_-(0) &= C \lim_{j=0} \frac{1}{j} j(j + 1 + 2s)(j - 1)(j + 2s) \\ &= -C \cdot 2s(2s + 1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_0(0) &= C \lim_{j=0} \frac{2j + 1}{j(j + 1)} j(j + 1 + 2s)(2s - j)(j + 1) \\ &= C \cdot 2s(2s + 1), \end{aligned}$$

also auch hier entsprechend (69)

$$(70) \quad J_-(0) + J_0(0) = 0.$$

Das in den Gln. (69) und (70) enthaltene Ergebnis ist in der Tat zu fordern, wenn die Summenregeln nicht nur analytisch, sondern auch nach ihrer ursprünglichen physikalischen Bedeutung (gültig nur für reale Intensitäten) bestehen sollen. Wir sehen nun, daß die abgeleiteten Intensitätsformeln dieser Forderung ohne unser Zutun Genüge leisten.

§ 10. Am Schlusse dieses Abschnittes mögen noch zwei Bemerkungen Platz finden.

1. Als ein besonders charakteristischer Zug des Intensitätsproblems der Multipletts und der Banden sei die innige Verschmelzung hervorgehoben, welche bei der quantentheoretischen Verschärfung die vom Korrespondenzprinzip (trigonometrische Intensitätsausdrücke) und von der Quantenstatistik (Quantengewichte) herrührenden Bestandteile eingehen.¹⁾ Dieser Zug ist um so merkwürdiger, als der Ursprung dieser beiden Bestandteile ein ganz verschiedener ist und es offenbar nur der Zwang der mathematischen Form ist, welcher die so verschiedenartigen Elemente vereinigt.²⁾

2. Wenn hier von „Eindeutigkeit“ der Intensitätsformeln die Rede war, so konnte dies nur mit Einschränkung gemeint sein. Es kann nicht der Beweis geführt werden, daß sich die angenäherten Formeln nur auf eine einzige Weise verschärfen lassen; die Verschärfung der Formeln kann naturgemäß auf unendlich viele Arten vorgenommen werden. Wohl aber ist es möglich, unter den denkbaren Formen nach irgendeinem (an sich willkürlichen) Gesichtspunkt eine Auswahl zu treffen. Also einen solchen Gesichtspunkt haben wir den formalen der *rationalen Funktionen* an die Spitze unserer Betrachtungen gestellt (§ 7 und § 9). Zwar mußte somit ein subjektives Moment in unseren Betrachtungen Platz greifen. Was mit einer derartigen Untersuchung aber objektiv erzielt zu sein scheint, ist eine vollkommnere Einsicht in die *mathematische Struktur des Intensitätsproblems*.

III. Allgemeine Zusammenhänge.

§ 11. *Herleitung der Intensitätsformeln der Zeemankomponenten und Bandenlinien aus denen für die Multipletts durch*

1) Die verschärften Intensitätsformeln (64) und (67), (81) und (82) lassen zwar diese Bestandteile noch einzeln erkennen, diese sind jedoch zu einer unlösbaren Einheit verschmolzen.

2) Wurde auch gelegentlich hervorgehoben, daß das Korrespondenzprinzip in seiner Anwendung auf Intensitäten die verborgene Statistik der Elementarprozesse widerspiegle, so ist doch ungeachtet des vollkommen dunkeln Zusammenhanges, der hiermit vorausgesetzt wird, das Korrespondenzprinzip seinem Wesen nach zweifellos ein Prinzip der Kontinuumsphysik.

Grenzübergang. Die innere Folgerichtigkeit der bisherigen Intensitätsformeln kommt vielleicht am überzeugendsten darin zum Ausdruck, daß es möglich ist, sowohl die Intensitäten der Zeemankomponenten, worauf H. N. Russell¹⁾ hingewiesen hat, als auch die der Bandenlinien, wie F. London und Verf.²⁾ gezeigt haben, aus denjenigen für die Multipletts durch bloßen Grenzübergang herzuleiten. Diese beiden Grenzübergänge sollen hier nebeneinander betrachtet werden.

1. Zeemaneffekte. Wir gehen in unsern Formeln (64) und (67) für die Multiplettintensitäten zum $\text{Lim } s = \infty$ über. Dabei werden die absoluten Intensitätswerte allerdings unendlich, die relativen aber, auf welches es allein ankommt, streben bestimmten endlichen Werten zu.

Wie die nebenstehende Fig. 2 verdeutlichen möge, nähern sich die Projektionen der einzelnen möglichen Lagen von l um so mehr ganzzahligen bzw. halbzahligen Werten zwischen den Grenzen l und $-l$, je größer s im Vergleich zu l ist. Wir können daher im $\text{Lim } s = \infty$ eine Zahl

$$(71) \quad m = j - s,$$

$$(72) \quad -l \leq m \leq l$$

einführen, wobei m die Projektion von l und s oder von l auf j angibt. Im Hinblick auf letztere Deutung und mit Rücksicht darauf, daß die Richtung von j als Impulsachse des Atoms während der atomaren Bewegung in den stationären Atomzuständen invariabel ist, erkennen wir, daß der Vektor l dieselbe Präzessionsbewegung beschreibt, wie ein Vektor j in einem äußeren Magnetfeld; m entspricht dabei der magnetischen Quantenzahl. Zugleich werden die einzelnen Niveaus im Limes statistisch gleich wahrscheinlich. Es ist daher nach dem Korrespondenzprinzip zu erwarten, daß die relativen Intensitäten mit denjenigen von Zeemankomponenten übereinstimmen.³⁾ Dies bestätigt die Rechnung.



Fig. 2.

einem äußeren Magnetfeld; m entspricht dabei der magnetischen Quantenzahl. Zugleich werden die einzelnen Niveaus im Limes statistisch gleich wahrscheinlich. Es ist daher nach dem Korrespondenzprinzip zu erwarten, daß die relativen Intensitäten mit denjenigen von Zeemankomponenten übereinstimmen.³⁾ Dies bestätigt die Rechnung.

1) Nature **115**, S. 835. 1925. Nat. Acad. of Sciences in Washington (1925).

2) Ztschr. f. Phys. **33**, S. 803. 1925.

3) Bei diesem Schluß ist wesentlich, daß im Limes mit j auch s zu einer invariablen Achse wird.

Wir betrachten s als Parameter und setzen ihn gleich p .
Dann wird nach (71)

$$(73) \quad j = p + m.$$

Nummehr können wir die Ausdrücke (64) nach (44) formen
(wobei wir von einem Normierungsfaktor absehen):

$$\begin{aligned} J_0 &= \frac{2j+1}{j(j+1)} \{ (p+m)^2 + (p+m) + l^2 + l - p^2 - p \}^2 \\ &= \frac{2j+1}{j(j+1)} \{ 2mp + \dots \}^2. \end{aligned}$$

Wir gehen zum Limes über und erhalten:

$$(74) \quad \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{1}{8p^2} J_0 = m^2.$$

Ebenso aus

$$\begin{aligned} J_{\pm} &= \frac{1}{j} (l+m)(2p+m+l+1)(l-m+1)(2p+m-l); \\ (75) \quad \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{1}{8p^2} J_{\pm} &= \frac{1}{2} (l+m)(l-m+1). \end{aligned}$$

Wie man sieht, gehen die Ausdrücke (74) und (75) bei Ersetzung
von l durch j in (16) über. Entsprechend wird aus den Formeln (67):

$$\begin{aligned} J_- &= \frac{1}{j} (l+m)(2p+l+m)(l+m-1)(2p+l+m-1); \\ (76) \quad \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{1}{8p^2} J_- &= \frac{1}{2} (l+m)(l+m-1), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_0 &= \frac{2j+1}{j(j+1)} (l+m)(2p+m+1)(l-m)(2p-l+m+1); \\ (77) \quad \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{1}{8p^2} J_0 &= l^2 - m^2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_+ &= \frac{1}{j} (l-m)(2p-l+m+1)(l-m+1)(2p+m-1); \\ (78) \quad \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{1}{8p^2} J_+ &= \frac{1}{2} (l-m)(l-m+1). \end{aligned}$$

(76), (77) und (78) stimmen nach Ersetzung von l durch j mit
(6) überein.

Daß diese Formeln den Summenregeln und der Symmetrieregeln genügen, versteht man leicht nach ihrer Ableitung (vgl. § 2 und § 3). Nicht so selbstverständlich ist aber hiernach, daß die Formeln die Polarisationsregel enthalten, da für die Multiplizitätsintensitäten keine entsprechende Gesetzmäßigkeit existiert.

2. Bandenlinien. Der hier auszuführende Grenzübergang besteht darin, daß wir die Differenz

$$(79) \quad l - s = m_0$$

konstant halten, während wir mit

$$(80) \quad l + s = p$$

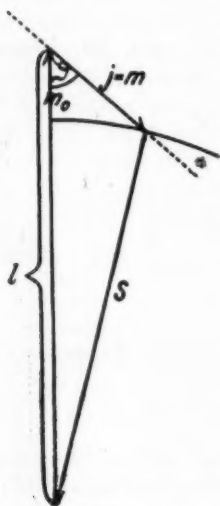


Fig. 3.

zum $\text{Lim } p = \infty$ übergehen. Fig. 3 erläutert dann, inwiefern wir dabei nach dem Korrespondenzprinzip die Intensitäten der Bandenlinien erwarten dürfen. Zunächst geht im $\text{Lim } p = \infty$ m_0 in die Projektion von j auf l über. Führen wir nun neben der Bezeichnung j gleichzeitig m ein ($j = m$), wobei m auf das gesamte Impulsmoment der Molekel hinweisen soll, so kann die mechanisch geforderte Präzession unserer Figur um j als Achse ebenso gut als eine Präzession von m_0 um m gedeutet werden (dabei gelten (22) und (41) im Limes gleichermaßen). Hinsichtlich der Quantenstatistik ist nur noch zu bemerken,

daß sich die Gewichte $2j + 1$ und $2m + 1$ sowohl nach Definition wie nach Bedeutung genau entsprechen.

Die Bandenintensitäten $\Delta m_0 = 0$ entstehen nunmehr aus den Multiplettintensitäten $\Delta l = 0$. Wir formen (64) gemäß (79) und (80) um:

$$J_0 = \frac{2m+1}{m(m+1)} \{m(m+1) + m_0(p+1)\}^2,$$

$$J_{\pm} = -\frac{1}{m} \{m^2 - m_0^2\} \{m^2 - (p+1)^2\}.$$

Hieraus durch Grenzübergang:

$$(81) \quad \begin{cases} x = \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{1}{p^2} J_0 = m_0^2 \frac{2m+1}{m(m+1)} \\ y = \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{1}{p^2} J_{\pm} = \frac{m^2 - m_0^2}{m} \end{cases}$$

Ebenso ergeben sich für $\Delta m_0 = \pm 1$ aus (67):

$$J_- = \frac{1}{m} \{ m + m_0 \}^2 - (m + m_0) \{ (m + p)^2 + (m + p) \},$$

$$J_0 = - \frac{2m + 1}{m(m + 1)} \{ m^2 - m_0^2 + m + m_0 \} \{ m^2 - p^2 + m - p \},$$

$$J_+ = \frac{1}{m} \{ (m - m_0)^2 + (m - m_0) \} \{ (m - p)^2 - (m - p) \}.$$

die Limites:

$$(82) \quad \begin{cases} y_- = \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{1}{p^2} J_- = \frac{1}{m} (m + m_0)(m + m_0 - 1) \\ x_0 = \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{1}{p^2} J_0 = \frac{2m + 1}{m(m + 1)} (m + m_0)(m - m_0 + 1) \\ y_+ = \lim_{p \rightarrow \infty} \frac{1}{p^2} J_+ = \frac{1}{m} (m - m_0)(m - m_0 + 1). \end{cases}$$

(81) ist identisch mit den Intensitätsformeln (40), die wir in § 7 ableiteten, (82) entspricht dem damals ausgeschlossenen Fall.

§ 12. Zeemaneffekt der Multipletts. Ausdehnung der Intensitätsformeln für Multipletts auf Termsysteme. Interkombinationen. Das Ne-Spektrum.¹⁾

1. Beim Zeemaneffekt der Multipletts tritt modellmäßig zu der inneren Präzession von s und l um j noch eine Präzession des Gesamtpulses j um die Richtung der magnetischen Kraftlinien. Die Präzessionsfrequenzen dieser beiden Bewegungen seien bzw. ω_j und ω_m . Nach der korrespondenzmäßigen Ableitung der Intensitätsformeln durch Sommerfeld und Heisenberg²⁾ ist nun die S. 276 aufgestellte Bedingung „schwache Felder“ für die Gültigkeit der Zeemanintensitäten (3) bzw. (3a) dahin zu verschärfen, daß

$$(a) \quad \omega_m \ll \omega_j$$

1) Dieser die bisherigen Betrachtungen vervollständigende Paragraph enthält im wesentlichen einen Bericht über diejenigen Punkte in den Arbeiten R. de L. Kronigs: „Über die Intensität der Mehrfachlinien und ihrer Zeemankomponenten“, Ztschr. f. Phys. **31**. S. 885. 1925. I und **33**. S. 261. 1925. II, welche in den Veröffentlichungen, an denen Verf. beteiligt war, bisher nicht berücksichtigt wurden.

2) Ztschr. f. Phys. **11**. S. 131. 1922.

sein muß. Wenn diese Bedingung in besonders starken Feldern verletzt wird, treten Anomalien auf, die als Paschen-Back-effekte bekannt sind. Obwohl nun während der Paschen-Back-umwandlung die Intensitäten der Einzelkomponenten teils ab-, teils zunehmen, so darf man doch das folgende *Permanenzgesetz*¹⁾ vermuten:

Die Summe der Energien, die den Übergängen von einem bestimmten Anfangszustand j_1, m_1 nach allen Endzuständen j_2, m_2 entsprechen, bleibt beim Anwachsen des magnetischen Feldes konstant. Das entsprechende gilt (wegen der Vertauschbarkeit von Anfangs- und Endzustand) für alle Übergänge, die auf gleichem Endniveau ankommen. Ebenso darf man vermuten, daß die Gesamtstrahlung des Linienkomplexes unabhängig von der Stärke des Magnetfeldes während der Umwandlung unpolarisiert ist.

Dieses Permanenzgesetz wurde zuerst von A. Sommerfeld²⁾ als Verallgemeinerung der Ergebnisse der Voigtschen Schwingungstheorie für den *D*-Linientypus ausgesprochen. Korrespondenzmäßig läßt sich dieses Gesetz nach Heisenberg³⁾ damit begründen, daß selbst das im Vergleich zum inneren atomaren Felde starke Magnetfeld die für die Gesamtausstrahlung maßgebenden Beschleunigungen in der Bewegung des Leuchtelektrons nicht wesentlich beeinflusst.

R. de L. Kronig gelingt es, auch die Intensitäten in starken Feldern mit folgender Überlegung korrespondenzmäßig zu begründen. Ist das äußere Feld sehr stark, so übertönt es die magnetische Wechselwirkung zwischen l und s und es stellen sich beide Impulse einzeln und unabhängig voneinander richtungsgequantelt im Felde ein. Die Lage der Impulsvektoren läßt sich dann durch zwei Quantenzahlen m_l und m_s charakterisieren:

$$-l \leq m_l \leq l$$

$$-s \leq m_s \leq s,$$

1) Kronig, a. a. O., I.

2) A. Sommerfeld, Quantentheoretische Umdeutung der Voigtschen Theorie des anomalen Zeemaneffektes vom *D*-Linientypus, *Ztschr. f. Phys.* 8. S. 270. 1922.

3) *Ztschr. f. Phys.* 31. S. 617. 1925.

deren Übergänge durch die Auswahlregeln beherrscht sind:

$$\pi\text{-Komponenten: } \Delta m_l = 0, \quad \Delta m_s = 0$$

$$\sigma\text{-Komponenten: } \Delta m_l = \pm 1, \quad \Delta m_s = 0.$$

Da Δs und Δm_s beidemale gleich Null sind, so sind für die Ausstrahlung nur die Quantensprünge in l und m_l verantwortlich zu machen. Da nun m_l zu l in der gleichen Beziehung steht wie m zu j beim Zeemaneffekt im schwachen Felde (auch was die Polarisation anbelangt), so wird korrespondenzmäßig nahegelegt, in den Intensitätsformeln (6) und (16) m und j bzw. durch m_l und l zu ersetzen. Die Zuordnung der Zeeman-komponenten im schwachen Felde zu denjenigen im starken Felde erfolgt dabei nach Pauli¹⁾ und Landé²⁾ gemäß den Regeln:

$$m_l = m - (j - l), \quad m_s = j - l \quad \text{für } m \geq s - l,$$

$$m_l = s - j, \quad m_s = m - (s - j) \quad \text{für } m \leq s - l.$$

Die Normierung der Intensitäten im starken Felde (relativ zu den Intensitäten im schwachen Felde) ist schließlich durch das Permanenzgesetz bestimmt.³⁾

Für mittlere Fehler fehlen bisher (mit Ausnahme vom D-Liniertypus, Voigtsche Schwingungstheorie) entsprechende Intensitätsgesetze. Es ist von besonderem Interesse, daß hierbei Komponenten hervorgehoben werden, welche die Auswahlregel $\Delta j = 0, \pm 1$ überschreiten, die aber in starken Feldern theoretisch wie experimentell wieder verschwinden. Diese sind in der Fassung des Permanenzgesetzes mit zu berücksichtigen.

2. Nach den neuen Anschauungen über die modellmäßige Deutung der Multipletterme, wie sie in einer Reihe von Arbeiten⁴⁾ anschließend an die Untersuchungen von Russell und Saunders über die Erdalkalispektren während des letzten Jahres entwickelt worden sind, setzt sich das Impuls-

1) Ztschr. f. Phys. 16. S. 155. 1923; 20. S. 371. 1925.

2) Ebenda, 19. S. 112. 1923.

3) Daß sich diese Normierung widerspruchsfrei durchführen läßt, ist eine an sich nicht selbstverständliche Folge der Pauli-Landéschen Zuordnung.

4) H. N. Russell u. F. A. Saunders, Astrophys. Journ. 61. S. 38. 1925; W. Pauli, Ztschr. f. Phys. 31. S. 765. 1925; S. Goudsmit, ebenda, 32. S. 794. 1925; W. Heisenberg, ebenda, 32. S. 841. 1925; F. Hund, ebenda, 33. S. 345. 1925.

moment l der unabgeschlossenen Elektronenschale des Atoms aus zwei Impulsen $l^{(1)}$ und $l^{(2)}$ nach derselben Vektorkonstruktion zusammen, wie j aus s und l . $l^{(2)}$ hat dabei die l entsprechende Bedeutung für den einfach-ionisierten Zustand des Atoms (aus den Funkenspektren bekannt), $l^{(2)}$ entspricht dem Impulsmoment des Leuchtelektrons. Der Zusammensetzung von l korrespondiert eine neue Präzessionsfrequenz ω_l von $l^{(1)}$ und $l^{(2)}$ um l . Wir erblicken nun mit Kronig¹⁾ die Bedingung dafür, daß die in § 9 entwickelten Intensitätsgesetze exakt gültig sind in:

$$(b) \quad \omega_j \ll \omega_l.$$

Das spektroskopisch wahrnehmbare Kriterium hierfür ist, daß die Aufspaltung der komplexen Multipletterme klein ist gegen die Niveauunterschiede zwischen einzelnen Termsystemen (charakterisiert durch l , gleiche Hauptquantenzahl n vorausgesetzt). Tatsächlich scheint die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment vollkommener bei den nur sehr wenig aufgespaltenen Multipletts des Ca (pd , df , dd) als bei den ausgedehnten des Cr (dd) und besonders des Fe (df) (vgl. Einl.). Ist die Bedingung (b) gar nicht mehr erfüllt, so werden schließlich die Intensitäten (64) und (67) ganz verwischt, ähnlich wie bei den Zeemanintensitäten während der Paschen-Backumwandlung.

Da sich nun die kinematischen Verhältnisse in den Vektorendreiecken (l , s , j) und ($l^{(1)}$, $l^{(2)}$, l) genau entsprechen, so legt das Korrespondenzprinzip nahe, daß für die Kombination zwischen zwei durch einen Übergang in $l^{(2)}$ charakterisierten Termsystemen übergeordnet dieselben Intensitätsverhältnisse gelten, wie innerhalb eines durch den entsprechenden Übergang in l gekennzeichneten Multipletts. Wir werden demnach, um erstere aus letzterem zu erhalten, in (64) und (67) zu ersetzen haben:

$$\begin{array}{ccc} s & \text{durch} & l^{(1)} \\ l & \text{,,} & l^{(2)} \\ j & \text{,,} & l. \end{array}$$

Hiernach müßte z. B. von den Kombinationen zwischen den Russell-Saundersschen Erdalkalitermen:

$$l^{(1)} = 2: \begin{array}{ccc} & D & \\ & | & \\ P & D & F \end{array} \quad \begin{array}{l} (l^{(2)} = 0) \\ (l^{(2)} = 1) \end{array}$$

1) a. a. O., II.

diejenige zwischen D und F die stärksten Linien aufweisen. In Übereinstimmung hiermit enthält nach Schätzungen von King von den drei Multipletts das letzte bei weitem die intensivsten Linien (insbesondere bei Ca und Sr). Das theoretische Intensitätsverhältnis von links nach rechts ist $3:5:7$.¹⁾

Diesen übergeordneten Intensitätsgesetzen wären nun ihrerseits keine weiteren Grenzen gesetzt, als daß eine (a) und (b) entsprechende Bedingung

$$(c) \quad \omega_k \ll \omega_l$$

nicht verletzt werden darf, worin ω_k die Umlauffrequenz des Perihels in der Rosettenbahn des Leuchtelektrons bedeutet.²⁾ Man darf daher auch in dem Falle, daß zwar die Bedingung (b), nicht dagegen die Bedingung (c) verletzt wird, das Bestehen eines *analogen Permanenzgesetzes* wie für die Intensitäten der Zeemankomponenten erwarten, welches wir folgendermaßen aussprechen können:

Die Summe der Energien, die den Übergängen von einem bestimmten Anfangsniveau l_1, j_1 nach allen Endniveaus l_2, j_2 entsprechen, ist unabhängig vom Erfülltsein der Bedingung (b) proportional dem Quantengewicht $2j_1 + 1$. Ebenso ist die Summe der Energien, welche den Übergängen von allen Anfangsniveaus nach einem bestimmten Endniveau entsprechen, proportional $2j_2 + 1$.

Ist ω_k nicht mehr klein gegen ω_l , so wird man in Analogie zu den von Paschen und Back³⁾ in starken Magnetfeldern beobachteten „verbotenen“ Quantensprünge Δj Sprünge von l um 2 und mehr Einheiten erwarten. In dieser Weise sind die von Laporte⁴⁾ bei Fe und von Catalán und Bechert⁵⁾ bei Co aufgefundenen Sprünge $\Delta l = 2$ sowie ein von letzterem Autoren erwähnter Sprung $\Delta l = 3$ bei Ni zu

1) Kronig weist insbesondere darauf hin, daß es durch vergleichende Intensitätsmessungen an verschiedenen Multipletts möglich sein dürfte, Aufschlüsse über die Größe von $l^{(2)}$ für die an den Multipletts beteiligten Termsysteme zu gewinnen, eine wie ihm scheint, im Hinblick auf den Aufbau des periodischen Systems besonders wichtige Aufgabe, a. a. O., II.

2) k steht mit $l^{(2)}$ in der Beziehung: $k = l^{(2)} + 1$.

3) Physica, 1. S. 261. 1921.

4) Ztschr. f. Phys. 23. S. 135. 1924; 26. S. 1. 1925.

5) Ebenda, 32. S. 336. 1925.

deuten. Im Spektrum des V , wo die Intervalle etwa nur $\frac{1}{10}$ so groß sind wie bei Co , finden Bechert und Sommer¹⁾ keine Sprünge von l um mehr als eine Einheit.

Sollten sich die hier angenommenen Intensitätsgesetze für Termsysteme im allgemeinen bewähren, so muß allerdings zum mindestens die folgende Ausnahme bestehen. In dem Falle nämlich, daß (wie z. B. bei den Erdalkalien) einige Terme nach dem Paulischen Prinzip der äquivalenten Elektronenbahnen²⁾ ausfallen, müssen die genannten Gesetzmäßigkeiten notwendig zerstört werden. Es scheint dann auch nicht möglich, nur die Summenregeln sinngemäß zu übertragen.

3. Wir haben bisher *Interkombinationen*, d. h. Kombinationen zwischen Termen mit verschiedener Multiplizität r , ausgeschlossen. Diese lassen weder eine einfache Anwendung des Korrespondenzprinzips³⁾ zu, noch können für sie die Summenregeln, ausgesprochen für die j , gültig sein, wie man sich an einfachsten Beispielen überzeugt (z. B. an der Kombination $1S\ 3P$ zwischen Singulett- und Triplettssystem). Sie scheinen demnach, wie Kronig⁴⁾ hervorgehoben hat, Störungseffekte zu sein, die von der absoluten Größe der Intervalle abhängen. In der Tat nehmen, wie man bei den Elementen der zweiten Kolonne des periodischen Systems besonders deutlich verfolgen kann, die Interkombinationslinien zwischen Singulett- und Triplettermen erster Stufen in derselben Reihenfolge an Stärke zu, wie die Ausdehnung der Multipletts im Spektrum fortschreitet: Mg , Ca , Sr , Ba ; Zn , Cd , Hg . Bei den Erdalkalien sind von der Interkombination $1S - 2p_2$ abgesehen (Bezeichnung nach Kronig) von Saunders⁵⁾ nur wenige sehr schwache Interkombinationslinien beobachtet worden. Bei Zn und Cd werden die Interkombinationslinien immer stärker, um schließlich bei Hg einen wesentlichen Teil des Spektrums auszumachen. Was die Linie $1S - 2p_2$ anbelangt, so wird diese auch bei geringer Übergangswahrscheinlichkeit verhältnismäßig stark sein müssen, weil der Zustand $2p_2$

1) Ztschr. f. Phys. 31. S. 145. 1925.

2) Ebenda, 31. S. 765. 1925.

3) N. Bohr, Ann. d. Phys. 71. S. 228. 1923.

4) a. a. O. II.

5) Astrophys. Journ. 32. S. 153. 1910; 51. S. 23. 1920; 52. S. 265. 1920.

wegen des Ausfallens des Triplettgrundterms S der tiefste Term des Triplettsystems ist und ohne Übergang nach $1S$ metastabil wäre.

Im Einklang mit dieser Auffassung der Interkombinationen ist es auch, daß von Lyman¹⁾ beim He eine sehr schwache Interkombinationslinie zwischen dem Grundterm $1S$ des Paraheliums und dem $2p$ -Term des Orthoheliums beobachtet worden ist. Daß diese Linie so äußerst schwach ist, stimmt einerseits damit überein, daß die Dublettaufspaltung des Orthoheliumsspektrums nur sehr gering ist, andererseits damit, daß im Orthohelium-Termsystem noch der tiefer gelegene (metastabile) Term $2s$ vorhanden ist.

4. Als ein besonders lehrreiches Beispiel sei noch das Ne-Spektrum angeführt, in welchem die Übergänge $2s - 2p$ von H. B. Dorgelo²⁾ auf ihre Intensitäten experimentell untersucht worden sind. Dieses ist nach einem von Pauli³⁾ aufgestellten Reziprozitätssatz vom selben Typus wie ein Erdalkalispektrum mit $l^N = 1$. Den Paschenschen Termbezeichnungen s, p, d, \dots ⁴⁾ entsprechen dabei die Impulse $l^N = 0, 1, 2, \dots$ des Leuchtelektrons, und nicht etwa der unabgeschlossenen Elektronschalen. Die l -Werte für die „ s “- und „ p “-Terme sind:

$$\begin{array}{l} s\text{-Term: } l = \\ p\text{-Term: } \quad \quad \begin{array}{c} 1 \\ \swarrow \quad \searrow \\ 2 \quad 1 \quad 0 \end{array} \end{array}$$

zwischen denen sowohl im Singulett wie im Triplettssystem ($s = 0$ und $s = 1$) je drei Kombinationen möglich sind.⁵⁾ Die Übersicht über die auftretenden Terme und die zugehörigen j - und l -Werte bietet die folgende Tabelle:

Singulett: $s = 0$				Triplett: $s = 1$									
$s\text{-Term: } l = 1$				$l =$									
$j = 1$				$j =$									
s_2				$\begin{array}{c} 1 \\ \hline 2 \quad 1 \quad 0 \\ s_5 \quad s_4 \quad s_3 \end{array}$									
$p\text{-Term: } l = 2 \quad 1 \quad 0$				$l =$									
$j = 2 \quad 1 \quad 0$				$j =$									
$p_3 \quad p_2 \quad p_1$				$\begin{array}{c} 2 \quad 1 \\ \hline 3 \quad 2 \quad 1 \quad 2 \quad 1 \quad 0 \\ p_6 \quad p_5 \quad p_7 \quad p_4 \quad p_2 \quad p_3 \quad p_{10} \end{array}$									

1) Astrophys. Journ. 60. S. 1 (1924).

2) Physica 5. S. 90. 1925.

3) a. a. O.

4) Ann. d. Phys. 60. S. 405. 1919; 63. S. 201. 1920.

5) Die Landésche Einordnung der Ne-Terme ist ein Singulett-, zwei Triplett- und ein Quintettsystem ist also fallen zu lassen.

Die Lage dieser Terme — alle s -Terme einerseits und alle p -Terme andererseits besitzen nahe gleiche Termgrößen, während s - und p -Terme untereinander deutlich getrennt liegen — zeigt aufs deutlichste, daß hier die normalerweise mit l verbundenen Eigenschaften erloschen sind. Man wird dies darauf zurückführen, daß die Bedingung $\omega, \ll \omega_1$ hier nicht mehr erfüllt ist. Man darf daher zwar nicht erwarten, daß die Regeln der Intensitätsberechnung für die Einzellinien, wohl aber für die Intensitätssummen nach dem zweiten oben ausgesprochenen Permanenzgesetze zu richtigen Resultaten führen. Den Nachweis hierfür hat Kronig a. a. O. II erbracht. Die nachfolgende Tabelle enthält die nach den Intensitätsformeln berechneten, sowie eingeklammert die experimentellen Werte von Dorgelo:

		P_0	P_6	P_1	P_4	P_2	P_3	P_{10}	P_6	P_6	P_1	
		2			1			0	2	1	0	$\sum P_i$
	j	3	2	1	2	1	0	1	2	1	0	
s_5	2	84 (82)	15 (28)	1 (8)	45 (14)	15 (7,5)	—	20 (16,5)	×	×	×	180 (186,5)
s_4	1	—	45 (8)	15 (26)	15 (17)	9 (3)	12 (12)	12 (16,5)	×	×	×	108 (116)
s_3	0	—	—	20 (12)	—	12 (8,5)	0	4 (1)	×	×	×	36 (94,5)
s_2	1	×	×	×	×	×	×	×	60 (4)	36 (16)	12 (11,5)	108 (94,5)
		84 (82)	60 (57)	36 (47,5)	60 (56)	36 (33)	12 (12)	36 (35,5)	60 (64,5)	36 (31,5)	12 (12,5)	
	$\sum s_i$	180 (186,5)			108 (101)							

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung für die Einzellinien sehr mangelhaft, für die Intensitätssummen dagegen auffallend gut. Kronig erblickt hierin eine Bestätigung des zweiten Permanenzgesetzes. Gänzlich unverständlich bleibt dabei allerdings, daß nach Dorgelo die Interkombinationslinien zwischen Triplett- und Singulettssystem, welche meist eine beträchtliche Intensität besitzen, bei der Summierung mitzuzählen sind. Die beiden Termsysteme sind in unserer Tabelle durch doppelt gezogene Striche voneinander getrennt. Den Interkombinationen entsprechen die durch \times bezeichneten Felder.

Zusammenfassung.

In diesem Berichte über das Intensitätsproblem der Spektrallinien werden die quantentheoretisch verschärften Intensitäten der Zeemankomponenten, Multiplett- und Bandenlinien unter möglichst einheitlichem Gesichtspunkte behandelt. Es gelingt aus der Annahme, daß die Intensitäten der Einzellinien nicht nur in rationalen Zahlenverhältnissen zueinander stehen, sondern sich auch durch rationale Funktionen der Quantenzahlen darstellen lassen, die Eindeutigkeit der Intensitätsformeln für die Multipletts und Banden zu erweisen (§§ 7 und 9). Der letzte Abschnitt bringt den korrespondenzmäßigen Zusammenhang der einzelnen Teilprobleme (§ 11) sowie einige allgemeine Betrachtungen von R. de L. Kronig über den Gültigkeitsbereich der Intensitätsformeln und ihrer Ausdehnung auf Termsysteme, insbesondere auf das Ne-Spektrum (§ 12).

Als dem Ergebnis nach neu kann hervorgehoben werden:

1. eine Folgerung aus den Intensitäten der Zeemankomponenten, welche die Resonanzstrahlung der Atome im Magnetfelde betrifft und die möglicherweise einer Prüfung durch das Experiment zugänglich ist (§ 4, 2).

2. eine in den Quantenzahlen des Anfangs- und Endzustandes symmetrische Darstellung der Intensitäten der Zeemankomponenten (§ 4, 3);

Hrn. Professor Sommerfeld, meinem hochverehrten Lehrer, bin ich auch diesmal für gütige Ratschläge zu tiefem Danke verpflichtet.

München, Institut f. theoret. Physik.

(Eingegangen 23. Januar 1926.)

**2. Die magnetische Suszeptibilität von wäßrigen
Lösungen der Salze seltener Erden;
von Hugo Decker.**

(Hierzu Tafel II.)

I. Grundlagen.

1. Definitionen. Das Verhältnis

$$(1) \quad x = \frac{\mathfrak{J}}{\mathfrak{H}}$$

wird als die magnetische Suszeptibilität eines Mediums bezeichnet. Dabei bedeuten \mathfrak{J} die magnetische Intensität und \mathfrak{H} die Feldstärke. x hängt durch folgende Gleichung mit der Permeabilität μ zusammen.

$$(2) \quad \mu = 1 + 4 \pi x.$$

Die auf die Masseneinheit bezogene Suszeptibilität wird als spezifische oder Massensuszeptibilität bezeichnet. Sie ist

$$(3) \quad \chi = \frac{x}{d},$$

wobei d die Dichte des Stoffes ist.

Die Molekularsuszeptibilität bezieht sich auf ein Gramm-molekül in 1 m³. Ihr Wert κ beträgt

$$(4) \quad \kappa = \frac{x \cdot m}{d} = \chi \cdot m,$$

m = Molekulargewicht.

2. Verhältnisse bei Lösungen. In Lösungen addieren sich die Suszeptibilitäten von Lösungsmittel und Salz, d. h. die Suszeptibilität einer Lösung ist eine geradlinige Funktion ihres Prozentgehaltes. Dabei ist eine nicht zu starke Konzentration der Lösung vorausgesetzt, so daß angenommen werden darf, daß keine chemischen Veränderungen in ihr auftreten (14a, d, e, i und k).

II. Meßmethoden.

1. *Aufzählung der verschiedenen Methoden.* Man unterscheidet vier grundsätzlich verschiedene Methoden, die Suszeptibilität von Flüssigkeiten zu bestimmen, je nach der Wirkung des Feldes:

a) Änderung der Steighöhe der Flüssigkeit in einer Röhre unter Einfluß des Feldes;

b) Änderung der Selbstinduktion eines Solenoids, wenn die Flüssigkeit in dessen Inneres gebracht wird;

c) Ausnützung der mechanischen (ponderomotorischen) Wirkung des Feldes (Anziehung oder Abstoßung, Änderung der Schwingungsdauer oder Drehung einer drehwageähnlichen Vorrichtung;

d) Messung der Durchflußzeit einer Flüssigkeit durch das Feld (14'g).

Die Steighöhenmethode wurde wohl am häufigsten verwendet (Quinke, Jäger, Stefan Meyer, Liebknecht und Wills, Königsberger, Du-Bois, Toepler, Hennig, Picard und Devaud, vgl. Literaturverzeichnis).

Der zweiten Methode bedienten sich Silow, Borgmann, Townsend und Falkenberg.

Die ponderomotorische Wirkung nützten für Messungen aus: Wiedemann, Curie, Chenevau, Meslin und Stefan Meyer. Diese arbeiteten mit Wagen oder einer Drehwage ähnlichen Vorrichtungen. Die Änderung der Schwingungsdauer eines drehbar im Felde hängenden Stäbchens beobachteten Rowland und Jacques, sowie Schuhmeister. Hierher gehört auch die in dieser Arbeit verwendete Methode. Sie stammt von Bequerel, 1850, und wurde auch von Plücker, Jefinow, Fleming, Dewar und zuletzt Glaser verwendet. In ihren Grundzügen geht diese Methode auf Faraday zurück.

2. *Beurteilung der Methode von Bequerel.* Die Methode von Bequerel besteht darin, die Drehung eines im zu untersuchenden Medium drehbar aufgehängten Glasstäbchens unter dem Einfluß eines inhomogenen Magnetfeldes zu messen. Sie ist eine Differentialmethode und zu Absolutmessungen nicht geeignet, weil die auf das Glasstäbchen wirkende ponderomotorische Kraft nur äußerst unsicher zahlenmäßig zu fassen ist. Für relative Messungen hat aber diese Methode den Vor-

teil einer übersichtlichen, von außen her verhältnismäßig wenig beeinflussbaren Versuchsanordnung. Der Einfluß von zusätzlichen schwachen Feldern fällt vollkommen weg, auch geht die Magnetisierung des Einschlußgefäßes der Flüssigkeit nicht in die Rechnung ein. Außerdem kommt eine Fälschung des Resultates durch irgendwelche Kapillaritätskräfte fast gar nicht in Frage, da sich diese im Bedarfsfalle völlig kompensieren lassen.

III. Versuchsanordnung.

1. *Größe der ablenkenden Kraft.* Das Moment, welches ein Stäbchen, das drehbar in einem Magnetfeld hängt, aus seiner Ruhelage dreht, läßt sich darstellen als

$$(5) \quad \mathcal{M}_M = (x - x_g) \cdot \mathfrak{H}^2 A.$$

Hierin bedeuten:

\mathcal{M}_M = Moment der ponderomotorischen Kräfte,

x = Suszeptibilität des das Stäbchen umgebenden Mediums,

x_g = Suszeptibilität des Stäbchens,

\mathfrak{H} = Feldstärke,

A = Konstante.

Ändert sich nun x , bleibt aber dabei der Wert \mathfrak{H} konstant, so läßt sich $\mathfrak{H}^2 \cdot A$ zu einer neuen Konstanten C_1 zusammenfassen, und es wird

$$(6) \quad \mathcal{M}_M = (x - x_g) \cdot C_1.$$

Die Versuche wurden nun so ausgeführt: Das Stäbchen wurde nach seiner Ablenkung immer wieder in die Nullage zurücktordiert. Dadurch erreichte man auch bei inhomogenem Felde, daß das Stäbchen sich jedesmal an der Stelle des gleichen Wertes von \mathfrak{H} befand. Da aber eine starke Inhomogenität des Feldes erwünscht war, um ein möglichst hohes Drehmoment zu erzielen, war es sicher, daß schon bei kleinstem Drehwinkel das Stäbchen sich an Stellen anderer Feldstärke befinden mußte. Es war auch unmöglich, das Feld mit der nötigen Genauigkeit punktweise auszumessen. So ergab sich also als zuverlässigste Methode, ein Maß für \mathcal{M}_M zu erhalten, diese, bei konstantem Feld das Stäbchen in seine Nullage zurückzudrehen und den dabei erhaltenen Torsionswinkel φ zu messen.

Nun ist

$$(7) \quad \varphi = \mathfrak{M}_T \cdot C_2,$$

wobei \mathfrak{M}_T das Torsionsmoment und C_2 eine Konstante bedeuten.

Wenn das Stäbchen sich in der Nullage im Gleichgewicht befinden soll, muß das Moment der Retorsion gleich sein dem Moment der ponderomotorischen Kraft, also

$$\mathfrak{M}_T = \mathfrak{M}_M,$$

oder nach Gleichung (6) und (7)

$$\varphi \cdot C_2 = (x - x_0) \cdot C_1.$$

Setzt man für $C_2/C_1 = C$, so erhält man

$$(8) \quad \varphi \cdot C = x - x_0.$$

Mit dieser Formel wurden die Versuchsergebnisse ausgewertet.

2. *Aufbau der Versuchsanordnung.* (Vgl. Fig. 1, Tafel II und Figg. 3 und 4.)

a) *Magnet.* Der zur Erzeugung des Feldes verwendete Magnet ist von Zenneck näher beschrieben.¹⁾ Er wurde mit den in Tafel XXXIII, Fig. 8 der genannten Arbeit gezeichneten spitzen Polschuhen, mit einer kreisförmigen Endfläche von 10 mm Durchmesser, benutzt. Die Schenkel des Magneten waren mit Kupferdraht von 2 mm Durchmesser so bewickelt, daß auf jedem Schenkel je zwei Spulen mit je zwei Abteilungen saßen. Die Daten der Bewicklung waren folgende:

<i>Rechter Schenkel</i>			<i>Linker Schenkel</i>		
<i>W</i>	<i>R (Ω)</i>	<i>L (Henry)</i>	<i>W</i>	<i>R (Ω)</i>	<i>L (Henry)</i>
554	2,26	0,0653	554	2,29	0,0641
554	2,29	0,0654	554	2,24	0,0646
554	2,31	0,0654	554	2,23	0,0636
554	2,29	0,0662	554	2,26	0,0638

Der ganze Elektromagnet war auf einem fahrbaren Gestell aufgebaut. Auf diesem Unterbau stand der Experimentiertisch so, daß dessen Platte gerade unter die Polschuhe zu liegen kam, sie also vom Joch durchstoßen wurde. Zur Kühlung der Spulen wurde ein Ventilator verwendet von 400 mm Flügeldurchmesser. Als Sicherung gegen ein Durchschlagen der Isolation der Spulenbewicklung, durch die beim Aus-

1) Physik. Ztschr. 11. S. 1228. 1910.

schalten entstehende Extraspannung, lagen parallel zur Erregerwicklung zwei parallel geschaltete Blitzschutzsicherungen der Firma Kathrein Rosenheim. Die Wirkung dieser Sicherungen ist ähnlich der einer Löschfunkenstrecke. Diese Sicherungen (vgl. Fig. 2) haben sich sehr gut bewährt. Es konnten Stromstärken bis zu 15 Amp. momentan ausgeschaltet werden, ohne die Gefahr eines Durchschlagens der Spulen. Daß hierbei die Sicherungen ansprachen, zeigten die Glimmerzwischenlagen, welche deutliche Spuren von Durchschlägen infolge Überspannung aufwiesen. Der Magnet wurde, da die Akkumulatoren-batterie des Instituts noch nicht aufgestellt war, mit Strom aus dem 220-Volt-Gleichstromnetz der Hochschule erregt. Als

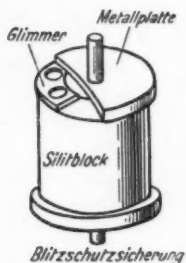


Fig. 2.

Amperemeter wurde ein Siemens & Halske-Instrument (10Ω) mit äußerem Shunt verwendet, das gestattete, 0,01 Amp. noch zu schätzen. Zur Regulierung des Stromes diente ein System von Widerständen, welches in Reihe mit den Spulen lag. Die Regulierungswiderstände waren so aufgestellt, daß sie vom Ablesefernrohr aus bequem mit der Hand erreichbar waren. Auf diese Weise war es möglich, unmittelbar beim Ablesen der Nullstellung den Strom zu kontrollieren. Gleichzeitig konnte die Einstellung des Galvanometers im Kreise der Wismutspirale (vgl. unten) beobachtet werden, da dessen Ableseskala ebenfalls unmittelbar neben dem Ablesefernrohr aufgestellt war.

b) *Glasstäbchen.* Das abzulenkende Glasstäbchen wurde aus einem diamagnetischen Glasstab herausgeschnitten. Seine Länge betrug 14,3 mm und sein Durchmesser 3 mm. Die beiden Endflächen des Stäbchens erhielten sauberen Schliff, ebenso wurden die Kanten des Zylinders leicht abgeschliffen. In Richtung der Mittelsenkrechten auf die Längsachse des Stäbchens wurde ein 0,3 mm dicker und 50 mm langer Platindraht in das glühend gemachte Stäbchen eingedrückt, so daß die Einschmelzstelle ohne jede Warze blieb. (Vgl. Figg. 3 u. 4.) Das andere Ende des Platindrahtes wurde durch einen angeschmolzenen Glasfaden von 1 mm Durchmesser verlängert. Der Abstand des zu einem Häkchen gekrümmten Endes des

Glasfadens von der Mittelachse des Glasstäbchens betrug 350 mm. 320 mm über dieser trug der Glasfaden einen Galvanometerspiegel. Um eine Ablenkung des Glasstäbchens nach beiden Richtungen zu ermöglichen, wurde als Nullage die Stellung unter 45° in der Horizontalebene gegen die Feld-

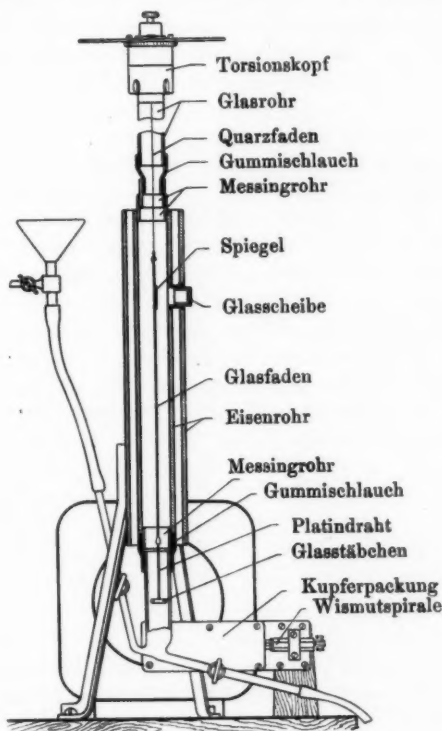


Fig. 3.

achse gewählt. Zur Vereinfachung der Ablesung wurde der Spiegel unter 45° gegen das Glasstäbchen verdreht mit Kanadabalsam am Glasfaden angeklebt. Der verhältnismäßig große Abstand war sehr erwünscht, da der Spiegel, wenn er zu nahe über dem Niveau der Meßflüssigkeit sich befand, immer wieder sich mit Wasserdampf beschlug, ebenso wie das Fenster, durch

welches der Spiegel beobachtet wurde. Dadurch wurde die Ablesung empfindlich gestört oder sogar verhindert. Der eigentliche Grund aber für die Wahl dieses großen Abstandes war die Beeinflussung des Spiegels durch das Magnetfeld. Genauere Diskussion über diesen Punkt erfolgt noch.

c) *Aufhängung.* Das oben beschriebene System Spiegel-Glasstäbchen hing an einem Häkchen, das am Torsionsfaden angelötet war. Zur Verhinderung der gegenseitigen Verdrehung beider Häkchen wurden sie mit einem Tropfen Kolophoniumwachs verbunden. Besondere Sorgfalt wurde auf die Auswahl des Torsionsfadens verwendet, da von dessen Güte die Zuverlässigkeit der Messungen vor allem abhängt. Die erst gebrauchten Haardrähte von H. & B. erwiesen sich zwar als ziemlich frei von elastischer Rückwirkung (Material: Phosphorbronze), aber da sie sich ohne Belastung wie eine Spiralfeder zusammenringelten, entstand beim Einfüllen von Flüssigkeit in das Versuchsgefäß jedesmal eine Änderung der Nulllage, da infolge des Auftriebes des Glasstäbchens die Belastung des Fadens sich änderte. Schließlich erwiesen sich am geeignetsten Quarzfäden von $3 \cdot 10^{-3}$ mm Durchmesser. Sie mit Schellack an der Spindel des Torsionskopfes anzukleben, erwies sich nicht als sicher, denn es blieb öfters eine Nullpunktverschiebung nach größeren Torsionswinkeln zu beobachten. Nachdem aber die beiden Enden des Quarzfadens versilbert und mit der Aufhängevorrichtung verlötet wurden, zeigte sich die Anordnung frei von jeder bemerkbaren elastischen Nachwirkung. Für diese Art von Aufhängung durfte das Proportionalitätsgesetz als sicher geltend angenommen werden.

d) *Torsionskopf.* Als Torsionskopf wurde ein gewöhnlicher Galvanometertorsionskopf benützt, auf dessen drehbarem Teil zur Erhöhung der Ablesegenauigkeit ein Zelluloidtransporteur von 150 mm Durchmesser aufgeschraubt wurde. Es konnten noch $\frac{1}{10}$ Grad geschätzt werden. Um den Aufhängefaden genau zu zentrieren, wurde in die Spindelachse ein Loch von 0,3 mm Durchmesser zentrisch gebohrt, der Quarzfaden durchgefädelt und verlötet. Die genaue Zentrierung des Torsionskopfes erfolgte mit einer Nadel, die in der 0,3-mm-Bohrung steckte und bei Drehung auf eine berußte Glasplatte zeichnete. Der Torsionskopf wurde auf einem

Glasrohr aufgeschraubt, das mit einem Gummistutzen auf dem inneren Rohr des Schirmes aufstand.

e) *Magnetischer Schirm.* Das Magnetfeld wirkt natürlich auch auf den Spiegel drehend ein. Dadurch käme eine beträchtliche Fälschung der Meßergebnisse zustande. Der Spiegel war diamagnetisch. Es wurde nun zunächst versucht, sein diamagnetisches Verhalten durch einen paramagnetischen Belag auf seiner Rückseite — aus Kanadabalsam und Kupferoxyd — zu kompensieren. Das gelang nicht völlig, da sich eine geringe Abhängigkeit von der Feldstärke gerade nahe an der Kompensation bemerkbar machte. Es wurde dieser fast kompensierte Spiegel in einen magnetischen Schirm aus zwei ineinandersteckenden Eisenröhren gebracht. Es ließ sich nun eine Einwirkung des Feldes auf den Spiegel nicht mehr nachweisen. Der Spiegel wurde durch eine Bohrung von 30 mm Durchmesser in beiden Röhren beobachtet, die durch eine plane Glasscheibe verschlossen war. (Vgl. Figg. 3 u. 4.)

f) *Meßgefäß* (vgl. Figg. 3 u. 4). Das Meßgefäß wurde aus einer 23 mm weiten Glasröhre hergestellt. Diese wurde unten zugeschmolzen und zwei Röhren mit Hähnen für Zu- und Ablauf der Meßflüssigkeit angefügt. Ein Gummistutzen, in dem das Meßgefäß mit seinem oberen Ende steckte, verband es mit der inneren Eisenröhre.

g) *Luftspalt.* Der Abstand der Polnasen wurde durch die Größe des Meßgefäßes zu 28 mm festgelegt.

h) *Ablesefernrohr und Skala* standen 2 m vom Spiegel entfernt.

i) *Kontrolle des Feldes.* Die Konstanz des Feldes wurde geprüft durch die Widerstandsänderung einer Wismutspirale. Diese war ganz von einem Kupfermantel umhüllt, um eine ungleichmäßige Erwärmung ihrer Lötstellen und dadurch entstehende Thermostrome zu vermeiden. Die Spirale reichte nicht in den Luftspalt hinein, um diesen nicht unnötig zu verbreitern, sondern befand sich unmittelbar unter den Polnasen. Die zur Wismutspirale gehörige Wheatstonebrücke stand auf Porzellanglocken auf einem eigenen Tisch, um die sonst sich bemerkbar machenden vagabundierenden Ströme abzuhalten. Als Nullinstrument diente ein Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun (725 Ω). Um den Einfluß der Temperatur auf den Widerstand der Spirale zu unter-

drücken, wurde in der Brücke eine Kompensation angebracht. Sie beruhte auf folgender Überlegung: Der Temperaturkoeffizient für den Widerstand von Wismut ist $\alpha = 4,2 \cdot 10^{-3}$, für Eisen ist er $\alpha = 6 \cdot 10^{-3}$. Es ist also möglich, einen Eisenwiderstand so zu wählen, daß seine Temperaturänderung

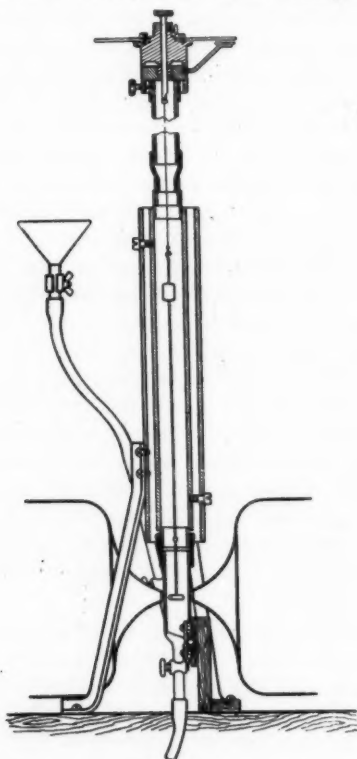


Fig. 4.

gleich der der Wismutspirale ist, der absolute Wert des Eisenwiderstandes aber unter dem der Spirale bleibt. Es kann nun zu dem Eisenwiderstand soviel Konstantenwiderstand mit $\alpha = 0$ in Reihe geschaltet werden, daß der Betrag des Gesamtwiderstandes ungefähr gleich dem der Wismutspirale wird, die Brücke also auf ihre empfindlichste Stelle, die Mitte

des Schleifdrahtes, eingestellt werden kann. Die Zuleitungen zu den einzelnen Teilen der Brücke wurden möglichst kurz, verdreht und ohne Schleifen geführt, um die Induktion durch den Magneten auf ein Minimum herabzusetzen. Als Spannungsquelle für die Brücke diente ein Akkumulator. Das Galvanometer wurde für objektive Spiegelablesung eingerichtet, Skalenentfernung 2 m.

3. Prüfung der Versuchsanordnung. Es war vor allem zu prüfen, ob die Drehachse des Glasstäbchens beim Einschalten des Magneten nicht verschoben oder aus ihm herausgeschleudert wurde. Eine Beobachtung des am Stäbchen eingeschmolzenen Platindrahtes von verschiedenen Seiten mit einem Ablesemikroskop ergab nur bei stark unsymmetrischer Lage des Stäbchens im Feld eine Veränderung der Drehachse beim Ein- und Ausschalten des Feldes. Bei einer Lage genau in der Mitte des Luftspaltes war keine Lagenveränderung der Drehachse durch ponderomotorische Kräfte zu bemerken.

Eine manchmal sich zeigende Drehung des Stäbchens aus der Nullage beim Einfüllen der Lösungen in das Meßgefäß wurde auf die Wirkung der Oberflächenspannung der Flüssigkeit zurückgeführt und durch Drehung des Torsionskopfes aus der Nullstellung eliminiert. Der so erhaltene Winkel α wurde bei der späteren Rechnung als Korrektur eingeführt. Daß das zulässig war, geht daraus hervor, daß nach der beim Versuch erfolgten Torsion um den Winkel φ jedesmal sich wieder der gleiche Korrekturwinkel α ergab, wenn bei ausgeschaltetem Feld die Nullage des Stäbchens wieder hergestellt wurde.

Eine Prüfung der gesamten Versuchsanordnung erfolgte dadurch, daß eine große Reihe von Messungen an Luft und Wasser vorgenommen wurde. Aus diesen wurde die Apparatkonstante berechnet, und erst als für die einzelnen Versuche die errechneten Werte mit einer Genauigkeit von unter 1 Proz. übereinstimmten, begannen die eigentlichen Messungen.

IV. Ausführung der Messungen.

a) Zeit. Die Versuche wurden in der Zeit vom Dezember 1923 bis Mitte Februar 1925 im Keller des Physikalischen Instituts der Technischen Hochschule in München ausgeführt. Die Messungen wurden vorgenommen in der Zeit nach 12 Uhr

Mitternacht bis morgens 6 Uhr. Der Grund hierfür war, daß das Netz bei Tag zu unruhig war, während in der vorgenannten Zeit die Belastungsstöße fast ganz ausblieben.

b) *Temperatur.* Der Magnet wurde mehrere Stunden vor Beginn der Messungen unter Strom gehalten, um den Eisenkern auf konstante Temperatur zu bringen. Da die Messungen im Keller erfolgten, war es möglich, die Temperaturschwankungen auf $\pm 1,5^\circ$ zu beschränken. Das genügte, da die Temperaturabweichungen der Suszeptibilität in diesem Falle unter der Meßgenauigkeit liegt, also höchstens $\pm 0,5$ Prom. betrug. Die Messung der Temperatur erfolgte mit einem Quecksilberthermometer, das in unmittelbarer Berührung mit dem Meßgefäß war. Das ganze Meßgefäß samt Thermometer, Wismutspirale und Kompensationswiderstand war in eine Packung aus Watte eingehüllt, um kleine Temperaturschwankungen (z. B. durch Zugluft) auszuschalten.

c) *Feld.* Der Magnet wurde mit 9 Amp. erregt. Bei dieser Stromstärke lag die Induktion des Eisens bereits oberhalb des Knies der Magnetisierungskurve, so daß die Stromschwankungen in ihrer Einwirkung auf das Feld nur geschwächt in Betracht kamen. Bei dem Luftspalt von 28 mm und den verwendeten spitzen Polnasen ergab sich bei 9 Amp. eine durchschnittliche Feldstärke von 11000 Gauss im Luftspalt. Sämtliche Messungen wurden bei dieser Feldstärke ausgeführt.

d) *Reihenfolge der Messungen.* Zunächst wurde die Versuchsanordnung durch Messungen an Luft und Wasser geeicht. Dann wurde vor Beginn jeder Meßreihe mit einer Messung an Luft die Eichung nachgeprüft. Darauf erfolgte die eigentliche Messung der Lösung in der Reihenfolge von der verdünntesten zu immer höherer Konzentration. Am Schluß der Meßreihe wurde nach Trocknung des Meßgefäßes nochmal der Wert für Luft nachgeprüft.

e) *Standard.* Die Eichung der Versuchsanordnung erfolgte durch Messungen an Luft und Wasser, wie oben erwähnt. Für Luft wurde als Betrag der Suszeptibilität der in Landolt-Börnstein, S. 1200, angegebene Wert

$$+ 0,024 \cdot 10^{-6}$$

eingesetzt.

Das zur Eichung benutzte Wasser wurde mehrfach sorgfältig destilliert und filtriert, so daß es als genügend rein angenommen werden durfte. Für seine Suszeptibilität ist der Wert in B. Cabrera „El Estado Actual de la Teoria del Magnetismo“ angegeben zu

$$\chi_{H_2O} = -7,193 [1 + 0,00012 (t - 20)] \cdot 10^{-7}$$

f) *Chemikalien.* Der Prozentgehalt der Lösung wurde für die konzentrierteste bestimmt und von dieser Stammlösung wurden mit der Wage weitere Verdünnungen ange-setzt. Es wurde mit der Wage gearbeitet, um den Einfluß etwaiger Volumenkontraktionen zu eliminieren. Das spezifische Gewicht der Lösungen wurde mit dem Pyknometer bestimmt. Bezüglich Reinheit und Art der Bestimmung des Prozentgehaltes der Lösungen sei auf die bei den einzelnen Messungen angeführten näheren Hinweise verwiesen. Der Prozentgehalt ist in Gewichtsprozenten von dem Gesamtgewicht der Lösung angegeben.

g) *Einfluß des Lösungsmittels.* Wie schon in I. 2 ange-führt, addieren sich die Suszeptibilitäten von Lösungsmitteln und Salz. Es wurden nur wässrige Lösungen gemessen. Auf die Reinheit des Wassers wurde besonderer Wert gelegt. Es konnte also der Beitrag des Wassers zu dem gemessenen Wert der Suszeptibilität nach der Mischungsregel

$$(9) \quad \chi_{\text{Lösung}} = \frac{p}{100} \chi_{\text{Salz}} + \left(1 - \frac{p}{100}\right) \chi_{\text{Wasser}}$$

abgetrennt werden.

h) *Abhängigkeit von der Feldstärke.* Einzelne Versuche, bei denen die Feldstärke innerhalb weiter Grenzen geändert wurde, ergaben keine Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke, bei der sie gemessen wurde. Da Stefan Meyer und Weber (14a, b, c, f, g, h; 21a und b) dasselbe Ergebnis fanden, wurde angenommen, daß die Feldstärke keinen Einfluß auf die Größe der Suszeptibilität hat. (Nach Messungen für Salze der Eisengruppe von Cabrera und Weiss gilt dies hier nur innerhalb enger Grenzen der Veränderung des Prozentgehaltes. Vgl. später.) Natürlich erfolgte die Messung eines Stoffes in all seinen Konzentrationsstufen immer bei derselben Feldstärke (Vgl. IV. c).

i) *Ausführung der Retorsion.* Wie schon unter IIIc erwähnt, bildet die Nullage des Stäbchens mit der Feldachse einen Winkel von 45° . Bei paramagnetischen Lösungen wurde das Stäbchen senkrecht zur Feldachse abgelenkt. Wenn bei der Messung das Stäbchen in die Nullage zurücktordiert wurde, ergab sich diese stabil, so daß die Einstellung auf Null am Fadenkreuz des Fernrohrs abgelesen werden konnte. Hingegen bei Lösungen mit größerem Diamagnetismus als dem des Glasstäbchens drehte sich letzteres in Richtung der Feldachse, und bei Rücktorsion erwies sich die nun erhaltene Nullage als labil. Es konnte hier also nur der am Torsionskopf beobachtete Winkel abgelesen werden, bei dem das Stäbchen über die Nullage kippte und der Torsionsfaden sich ausdrehte. Dieser Winkel war ebensogut reproduzierbar als der sich bei stabiler Nullage ergebende, und diese Messungen sind daher von derselben Genauigkeit und Zuverlässigkeit wie die übrigen.

k) *Die Genauigkeit der Messungen* wurde vor allem durch die Konstanz des Feldes begrenzt. Schon bei einer Schwankung des Erregerstromes um 0,02 Amp. änderte sich der Torsionswinkel φ für Luft bei einem Betrag von rund $\varphi_L = 400$ um $0,5^\circ$, trotzdem Stromschwankungen nur mehr geschwächten Einfluß auf das Feld hatten, da, wie bereits erwähnt, das Eisen über das Knie magnetisiert war. Es wurden für jeden Wert der Konzentration drei Messungen an demselben Präparat ausgeführt, aus diesen der Durchschnitt genommen, und die aus diesem Mittelwert sich errechnende Suszeptibilität wurde als Funktion des Prozentgehaltes in einem Diagramm aufgetragen. Hier ergab sich eine weitere Grenze der Genauigkeit durch die Genauigkeit, mit der sich die Gerade $x = f(p)$ (vgl. I. 2) durch die so erhaltenen Punkte legen ließ. Die Gerade mußte, vorausgesetzt, daß die Werte aus der Messung richtig waren, für 0 Proz. Konzentration durch den Wert

$$x_w = -0,7193 \cdot 10^{-6}$$

für Wasser gehen. Das gab zugleich eine scharfe Kontrolle für eine etwaige Änderung der Apparatkonstanten während der Messungen. Die Suszeptibilität des wasserfreien Salzes (vgl. unten) wurde nicht einzeln aus jeder Konzentrationsstufe errechnet, sondern aus der Neigung der Geraden be-

stimmt, da für kleine Konzentrationen derselbe Meßfehler eine unverhältnismäßig große Fälschung des Neigungswinkels bewirkt. Es liegen nämlich diese Werte nahe dem Drehpunkt der Geraden. Diese Punkte dienen vielmehr einer Kontrolle, ob die Gerade wirklich für unendliche Verdünnung dem Nullpunkt zuläuft.

V. Auswertung der Versuchsergebnisse.

1. Errechnung der Suszeptibilität aus dem Torsionswinkel.

Nach Gleichung (8) gilt:

$$\begin{array}{ll} \text{für Wasser} & \text{(I) } x_g - x_W = \varphi_W \cdot C, \\ \text{„ Luft} & \text{(II) } x_g - x_L = \varphi_L \cdot C, \\ \text{„ Versuchsflüssigkeit} & \text{(III) } x_g - x_V = \varphi_V \cdot C. \end{array}$$

Hierin ist bei diamagnetischen Flüssigkeiten für x und φ der Wert negativ einzusetzen.

Die Suszeptibilität des Glasstäbchens x_g errechnet sich aus Gleichung (I) und (II) zu

$$\begin{aligned} \frac{x_g - x_W}{x_g - x_L} &= \frac{\varphi_W \cdot C}{\varphi_L \cdot C} \\ (10) \quad x_g &= \frac{x_g \cdot \varphi_W - x_W \varphi_L}{\varphi_W + \varphi_L}. \end{aligned}$$

Die Apparatkonstante C z. B. aus (I) berechnet wird:

$$C = \frac{x_g - x_W}{\varphi_W}.$$

Setzt man den Wert für x_g aus (10) ein, so erhält man

$$C = \frac{x_L - x_W}{\varphi_W - \varphi_L}.$$

Aus (III) ergibt sich

$$(11) \quad x_V = x_g - \varphi_V \cdot C.$$

Da x_g , φ_V und C bekannt sind, errechnet sich aus (11) die Suszeptibilität für jede Konzentrationsstufe der Lösung.

Diese wird nach Gleichung (2) $\chi_V = \frac{x_V}{d}$ in die Massensuszeptibilität umgerechnet, und abhängig von der Konzentration in einer Kurve aufgetragen.

2. *Suszeptibilität des wasserfreien Salzes.* Unter Suszeptibilität des wasserfreien Salzes sei hier der Teil der Suszeptibilität einer Lösung verstanden, welcher nach Abtrennung des auf das Wasser treffenden Betrages für das gelöste Salz übrigbleibt (vgl. auch unten).

Nach I. 2 gilt die Mischungsregel

$$\chi_V = \frac{p}{100} \chi_S + \left(1 - \frac{p}{100}\right) \chi_W$$

χ_V = Massensuszeptibilität der Lösung,

χ_S = „ des wasserfreien Salzes,

χ_W = „ „ Wassers,

p = Gewichtsprozente wasserfreies Salz in der Lösung.

Diese Formel ist die Gleichung einer Geraden, welche die Y-Achse im Punkte $\chi_W = -0,7193 \cdot 10^{-6}$ schneidet. Sie läßt sich auf folgende Form bringen:

$$(12) \quad \chi_S = 100 \operatorname{tg} \alpha + \chi_W,$$

wobei

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\chi_W - \chi_V}{r}.$$

Nach Formel (12) wurde χ_S berechnet.

3. *Molekularsuszeptibilität.* Nach Gleichung (3) errechnete sich die Molekularsuszeptibilität κ_m des wasserfreien Salzes zu

$$\kappa_m = \chi_S \cdot m.$$

Was bisher Suszeptibilität des wasserfreien Salzes genannt wurde, ist in Wirklichkeit die Summe aus den Molekularsuszeptibilitäten des Anions und des Kations. Es ist also

$$(13) \quad \kappa_m = \kappa_{\text{Kation}} + \kappa_{\text{Anion}},$$

wobei

$$\kappa_a = \chi_a \cdot m_a \quad \text{und} \quad \kappa_K = \chi_K \cdot m_K,$$

m_a ; m_K = jeweiliges Molekulargewicht.

Der gesuchte Wert für das Kation wird dann

$$(14) \quad \kappa_K = \kappa_m - \kappa_a.$$

Der Wert für κ_a kann nach den vorhandenen Messungen nur annäherungsweise und nur unter bestimmten Annahmen angegeben werden (Literaturverzeichnis 8, 11). Es wird nämlich vorausgesetzt, daß für eine Säure die Suszeptibilität lediglich durch das Radikal bestimmt wird, also die H-Kerne selbst unmagnetisch sind und auch weiter keinen Einfluß

auf das magnetische Verhalten des Radikals ausüben. Für die Zuverlässigkeit dieser Annahme bürgt folgende Überlegung. Kennt man die Suszeptibilität des Kations eines Salzes, so ergibt sich nach Gleichung (13) für das Anion, also das Radikal der betreffenden Säure,

$$(15) \quad \chi_a = \chi_m - \chi_K.$$

Nach Angabe von G. Joos (11) beträgt der Wert der Atomsuszeptibilität für

$$\begin{aligned} \text{Na}^+ &= -6,8 \cdot 10^{-6}, \\ \text{Ca}^{++} &= -6,0 \cdot 10^{-6}, \\ \text{Li}^+ &= -1,3 \cdot 10^{-6}, \\ \text{K}^+ &= -15,5 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

Für die entsprechenden Sulfate und Nitrate sind in Landolt-Börnstein, S. 1200, für χ folgende Werte angegeben:

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{SO}_4 &= -0,64 \cdot 10^{-6}, & \text{NaNO}_3 &= -0,31 \cdot 10^{-6}, \\ \text{K}_2\text{SO}_4 &= -0,43 \cdot 10^{-6}, & \text{KNO} &= -0,33 \cdot 10^{-6}, \\ \text{Li}_2\text{SO}_4 &= -0,35 \cdot 10^{-6}, \\ \text{CaSO}_4 &= -0,38 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich die Molekularsuszeptibilität zu

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{SO}_4 &= -0,64 \cdot 142,07 = -91 (\cdot 10^{-6}), \\ \text{K}_2\text{SO}_4 &= -0,43 \cdot 174,27 = -75,1 (\cdot 10^{-6}), \\ \text{Li}_2\text{SO}_4 &= -0,35 \cdot 103,01 = -36,1 (\cdot 10^{-6}), \\ \text{CaSO}_4 &= -0,37 \cdot 136,14 = -50,4 (\cdot 10^{-6}), \\ \text{NaNO}_3 &= -0,31 \cdot 209,02 = -64,8 (\cdot 10^{-6}), \\ \text{KNO}_3 &= -0,33 \cdot 264,22 = -87,3 (\cdot 10^{-6}). \end{aligned}$$

Aus diesen Werten berechnet sich die Molekularsuszeptibilität des SO_4 -Radikals zu folgenden Werten für

$$\begin{aligned} \text{Na}_2(\text{SO}_4) &= -0,077 \cdot 10^{-3}, \\ \text{K}_2(\text{SO}_4) &= -0,044 \cdot 10^{-3}, \\ \text{Li}(\text{SO}_4) &= -0,033 \cdot 10^{-3}, \\ \text{Ca}(\text{SO}_4) &= -0,038 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

Für das NO_3 -Radikal wird die Molekularsuszeptibilität für

$$\begin{aligned} \text{Na}(\text{NO}_3) &= -0,051 \cdot 10^{-3}, \\ \text{K}(\text{NO}_3) &= -0,082 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

Diese Werte stimmen größenordnungsmäßig mit den von mir empirisch gewonnenen überein. Letztere ergaben sich

aus einer Meßreihe an Salpeter- und Schwefelsäure unter der oben erläuterten Annahme der Vernachlässigbarkeit des Einflusses der H-Kerne zu

$$\text{SO}_4 = -0,040 \cdot 10^{-6},$$

$$\text{NO}_3 = -0,012 \cdot 10^{-6}.$$

Die dieser Korrektur anhaftende Unsicherheit kann bei geringen Werten der Suszeptibilität zu einer beträchtlichen Fälschung des Ergebnisses führen, bei den hohen Werten hingegen wird der möglicherweise entstehende Fehler kaum größer als der durch die Meßgenauigkeit bedingte. Leider waren in der Literatur keine Angaben über ähnliche Ausführung dieser Korrektur zu finden; vielfach wurde letztere überhaupt nicht ausgeführt.

Die nach Ausführung dieser Korrektur für κ_K sich ergebenden Werte stellen die Suszeptibilität des dreiwertigen Ions der betreffenden seltenen Erde dar. Im Kurvenblatt Nr. A sind die Werte von κ_K für jede der gemessenen seltenen Erden abhängig von ihrer Ordnungszahl aufgetragen. Zum Vergleich wurden die Werte von Stefan Meyer (Literatur 14k) beigelegt. Leider waren von den Messungen Cabreras nur die Anzahl Weisssscher Magnetonen, nicht aber die Werte von κ bekannt.

VI. Umrechnung der Versuchsergebnisse auf Magnetonen.

1. *Weissssches Magneton*. Der Wert der Curieschen Konstanten ist dargestellt durch

$$(16) \quad C = \kappa (T + \Delta).^1$$

(Vgl. Sommerfeld, Literatur 18, S. 637 u. f.)

Sie ergibt nach Langevin zu

$$(17) \quad C = \frac{M^2}{R} \cdot \overline{\cos^2 \vartheta}.$$

Dabei bedeuten:

T = absolute Temperatur,

R = Gaskonstante pro Mol. = $8,3 \cdot 10^7$ C.G.S.,

ϑ = Neigung der Momentenachse des Magnetons gegen das Magnetfeld,

1) Das Korrekturglied Δ wurde nicht berücksichtigt, da alle Messungen bei ungefähr gleicher Temperatur (etwa 20°) vorgenommen wurden und die Größe von Δ unterhalb der Meßgenauigkeit liegt.

$\overline{\cos^2 \vartheta}$ = quadratischer Mittelwert über die \cos aller möglichen Neigungswinkel der magnetischen Momentenachse gegen die Achse der Feldrichtung,

M = magnetisches Moment.

Langevin nimmt ϑ als kontinuierlich veränderlich und alle Lagen als gleich wahrscheinlich an und erhält

$$\overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{1}{3}.$$

Denselben Wert nimmt auch Weiss an.

Zum Vergleich mit den Angaben von Cabrera und Stefan Meyer (Literatur 14i) wurden unter dieser Annahme die Magnetonzahlen wie folgt berechnet.

$$\text{Ans (17):} \quad M^2 = C \cdot R \cdot 3.$$

Für C den Wert aus (16) eingesetzt ergibt

$$M^2 = K \cdot T \cdot R \cdot 3,$$

also

$$M = \sqrt{3 \cdot K \cdot T \cdot R}.$$

Die Zahl Weisscher Magnetonen n_w ist dann

$$n_w = \frac{M}{M_w}.$$

Für M_w wurde einmal zwecks Vergleich mit anderen vorliegenden Werten der ältere von Weiss angegebene Wert

$$M_w = 1123,5 \text{ C.G.S.-Einheiten}$$

eingesetzt, es wurde aber auch die Berechnung für die neuerdings von Weiss in Literatur 32a angegebene Größe

$$M_w = 1126 \text{ C.G.S.-Einheiten}$$

durchgeführt. Die so erhaltenen Werte sind in der Tab. Nr. A zusammengestellt.

2. *Bohrsches Magnet.* Die Anzahl Bohrscher Magnetonen ist berechnet zu

$$(18) \quad n_B = \frac{M}{M_B},$$

wenn das Moment des Bohrschen Magnetons zu 5584 C.G.S. gesetzt wird. Dabei wurde für M der in (1) unter der Voraussetzung, daß $\overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{1}{3}$ ist, sich ergebende Wert ein-

gesetzt. Nach Sommerfeldt (Literatur 18, S. 639) ist dies nicht zulässig, da quantentheoretisch die Achse des magnetischen Moments nur bestimmte Lagen einnehmen kann.

3. *Vergleich mit anderen Messungen.* In folgender Kurve A sind die Zahlen Weisscher Magnetonen ($M_W = 1123,5$) abhängig von der Ordnungszahl aufgetragen und auch die von Cabrera und Stefan Meyer an festen Salzkristallen gemessenen Werte beigelegt. Es ergibt sich innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit eine völlige Übereinstimmung der Werte. Stefan Meyer hat nur die Korrektur für das Kristallwasser, nicht aber für das Anion ausgeführt. Ob Cabrera letztere vorgenommen hat, war mir nicht möglich zu erfahren.

Cassiopeium ergibt sich aus meinen Messungen schwach paramagnetisch im Gegensatz zu den vergleichsweise angeführten Messungen. Nach Angabe von Auer von Welsbach enthielt das Präparat ungefähr 1 Proz. des stark paramagnetischen Ytterbiums (ganz reines Cassiopeium wurde noch nicht hergestellt). Daher mag wohl diese Unstimmigkeit mit der Theorie, nach der Cassiopeium diamagnetisch sein müßte, sich erklären.

Es sei überhaupt darauf hingewiesen, daß den Angaben der Fehlerprocente in den Tabellen nur die Genauigkeit der magnetischen Messung zugrunde liegt. Eine genaue Analyse der gemessenen Präparate lag nicht vor, es konnte also die Reinheit der Chemikalien nicht zahlenmäßig in Rechnung gesetzt werden. Doch ist hierzu zu bemerken, daß von den seltenen Erden die besten zurzeit erhältlichen Präparate vorlagen.

Ergebnis.

Es wurde mit einer Differentialmethode die Magnetisierbarkeit der seltenen Erden bestimmt. Die Größe der Werte stimmt mit den bereits vorhandenen überein. Vor allem zeigt sich, daß die Suszeptibilität der Salze seltener Erden in wässriger Lösung gleich ist der der Salze in Kristallform. Es ergibt sich weder eine Ganzzahligkeit der Anzahl Weisscher noch der Anzahl Bohrscher Magnetonen, wenn beide mit Hilfe der Langevinschen Formel errechnet wurden.

Nachtrag.

Im folgenden sind auch die Ergebnisse von Messungen an Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Cu aufgeführt. Leider waren für Cr, Mn, Co und Ni keine genügend eisenfreien Präparate erhältlich, so daß den Meßergebnissen nur qualitativer Wert beizulegen ist. Für Fe^{++} ergaben sich 25 Weiss'sche Magnetonen, ein Ergebnis, das mit den Angaben von Weiss übereinstimmt. Für Kupfer Cu^{++} , das in einem reinen Präparat vorlag, ergab sich der von Weiss gefundene Wert von 10 Magnetonen.

VII. Versuchswerte aus den Messungen an den einzelnen Präparaten.

1. *Nähere Angaben über die verwendeten Präparate.* La, Ce, Pr und Nd als Nitrate in Lösung wurden mir in gütigster Weise von Hrn. Prof. Prantl zur Verfügung gestellt. Die Angaben über den Prozentgehalt der Lösungen (mit einer Genauigkeit von 0,3 Proz.) erhielt ich aus dem Chem. Staatslaboratorium. Die seltenen Erden von Nr. 62 bis mit 71 mit Ausnahme von Tu lagen als Sulfate in Kristallform vor. Ich verdanke sie der Liebenswürdigkeit von Hrn. Dr. Auer von Welsbach.

Unter Ytterbium (Nr. 70) ist die von Auer von Welsbach Aldebaranium genannte Komponente des ursprünglich fälschlich als Ytterbium bezeichneten Gemisches aus Aldebaranium (Nr. 70) und Cassiopeium (Nr. 71) verstanden. Das geschah in Übereinstimmung mit den deutschen Atomgewichtstabellen.

Für sämtliche Sulfate betrug der Kristallwassergehalt $8\text{H}_2\text{O}$, und zwar darf diese Angabe als genau und unveränderlich für diese Salze angenommen werden, so daß es möglich war, Lösungen von bekanntem Prozentgehalt dadurch anzusetzen, daß eine abgewogene Menge Salz in einem bestimmten Gewicht Wasser gelöst wurde. Der Kristallwassergehalt wurde dann bei Ausrechnung des Prozentgehaltes mit in Rechnung gezogen.

Die Präparate aus der Eisengruppe bezog ich von der Firma Kahlbaum. Die Maßanalysen wurden im Chem. Institut der Hochschule ausgeführt.

2. Erläuterung zu den folgenden Tabellen und Kurven.

Im folgenden sind die Versuchsergebnisse für die einzelnen Präparate und die Resultate ihrer Auswertung in Form von Tabellen und Kurven aufgeführt. In den Tabellen enthält die erste Horizontalreihe die chemische Formel des gemessenen Salzes, die Nummer der zugehörigen Kurventafel in eckigen Klammern, sowie die in Rechnung gesetzten Mittelwerte von φ_L und φ_W aus der Eichung. Unter Konzentration ist angegeben, auf welchen Teil des Anfangsbetrages die Stammlösung verdünnt wurde. Die nächste Reihe enthält, wieviel der oben angegebenen Konzentration Gramm wasserfreies Salz auf 100 g Lösung entsprechen (Gewichtsprozente). Unter „Temperatur“ ist der Mittelwert der Temperatur der Lösung aus den drei Messungen angegeben, ebenso wie unter „Retorsionswinkel φ “ je der Mittelwert aus drei Messungen steht. χ_V ist die aus dem Winkel φ berechnete Suszeptibilität dieser Konzentrationsstufe. χ_V ist die daraus folgende Massensuszeptibilität. χ_S ist der aus der Neigung der Geraden (vgl. Kurvenblatt) sich errechnende Wert der Massensuszeptibilität des wasserfreien Salzes.

In den *Kurvenblättern* ist χ_V als Funktion des Prozentgehaltes aufgetragen.

Abszisse: Prozentgehalt der Lösung.

Ordinate: $\chi_V \cdot 10^6$.

Für die Eisengruppe ist zwar $\chi_V = f(p)$ als Gerade gezeichnet, doch gilt dies nur annäherungsweise für ein kleines Intervall der Änderung des Prozentgehaltes. Es sind die Untersuchungen hierüber keineswegs abgeschlossen (vgl. die Schriften von Weiss und Cabrera).

In *Tabelle Nr. A* sind für die seltenen Erden zunächst die Werte der Massensuszeptibilität nochmals aufgeführt. Dann folgt in der nächsten Spalte die daraus errechnete Molekularsuszeptibilität κ_m . Daraus ergibt sich die Suszeptibilität der seltenen Erde, bezogen auf das 3wertige Ion (Spalte 4). Spalte 5 enthält das unter den Annahmen von VI. 2 aus den Werten der vorigen Spalte sich berechnende magnetische Moment in C.G.S.-Einheiten. In Spalte 6 ist die unter der Annahme $M_W = 1123$ C.G.S., in Spalte 7 die unter der Annahme $M_W = 1126$ C.G.S. errechnete Anzahl Weisscher Magnetonen eingetragen, und Spalte 8 enthält die nach VI. 3 berechnete Anzahl Bohrscher Magnetonen.

Die folgenden beiden Kurven auf Kurvenblatt Nr. A enthalten die Werte der Suszeptibilität, bezogen auf das Ion, sowie die mit $M_w = 1123$ C.G.S. berechnete Anzahl Weisscher Magnetonen als Funktion der Ordnungsnummer des betreffenden Elementes aufgetragen. Zum Vergleich sind noch die in der Physik. Ztschr. H. 1. S. 75. 1925 von St. Meyer veröffentlichten Werte seiner eigenen Messung und der von Cabrera eingetragen.

In Tabelle Nr. B und dem zugehörigen Kurvenblatt Nr. B ist für die Eisengruppe das gleiche durchgeführt, wie es oben für die seltenen Erden angegeben wurde. Zum Vergleich sind hier die in den Schriften von Weiss angegebenen, meist von Cabrera stammenden, Werte herangezogen.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 1. 12. 1923 bis 28. 2. 1925 im Phys. Institut der Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Die Anregung hierzu stammt von Hrn. Prof. Dr. Joos. Ich bin ihm dafür, wie für seine wertvollen Ratschläge, zu großem Dank verpflichtet. Hr. Geh. Rat Prof. Dr. Zenneck hat mich in liebenswürdigster Weise durch Rat und Bereitstellung der Mittel unterstützt, wofür ich mir erlaube, hier meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Besonders verpflichtet bin ich Hrn. Baron Dr.-Ing. Auer von Welsbach und Hrn. Prof. Dr. Prantl, denen ich die wertvollen Präparate verdanke.

Verzeichnis der benutzten Literatur.

Die im Text in Klammern angeführten Nummern verweisen auf die Nummern dieses Verzeichnisses.

1. E. Becquerel, Ann. Chim. Phys. (3) 28. S. 290. 1850.
2. H. Du Bois u. O. Liebknecht, Ann. Phys. 6. S. 515. 1901.
3. B. Cabrera:
 - a) Le journal de Phys. et le R. 4 Ser. T. III. S. 443.
 - b) Journ. de Chimie Physique (Revue Magneto-Chimie).
 - c) Trabajos del Lab. de Inv. Fisicas Nr. 1.
 - d) ebenda Nr. 9.
 - e) ebenda Nr. 33.
 - f) ebenda Nr. 55.
 - g) ebenda Nr. 43.
 - h) ebenda Nr. 27.

Tabelle A.
Seltene Erden.

Nr.	Salz	Massen- susz. $\gamma \cdot 10^6$	Mole- kularsusz. $\kappa_m \cdot 10^3$	Suszept. d. Kationen $\kappa_K \cdot 10^3 =$ $(\kappa_m - \kappa_0) 10^3$	Ion	Suszept. des Ions ($\cdot 10^{21}$)	Magn. Moment $M \cdot 10^3$	$M^W = 1123,5$	$M^W = 1126$	$M^B = 5584$	Nr. d. Tabelle	Nr. d. Kurvenbl.
57	La(NO ₃) ₃	—	0,108	—	La ⁺⁺⁺	—	—	—	—	—	1	I
58	Ce(NO ₃) ₃	5,691	1,855	1,891	Ce ⁺⁺⁺	1,891	117,4	10,45	10,43	2,10	1	I
59	Pr(NO ₃) ₃	15,09	4,933	4,97	Pr ⁺⁺⁺	4,97	190,4	16,95	16,91	3,41	1	I
60	Nd(NO ₃) ₃	15,28	5,050	5,08	Nd ⁺⁺⁺	5,08	192,5	17,13	17,10	3,45	2	II
61	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	II
62	Sm ₂ (SO ₄) ₃	3,629	2,138	2,26	Sm ⁺⁺⁺	1,13	90,79	8,08	8,06	1,63	4	IV
63	Eu ₂ (SO ₄) ₃	22,42	13,28	13,40	Eu ⁺⁺⁺	6,70	211,1	19,68	19,64	3,96	4	IV
64	Gd ₂ (SO ₄) ₃	87,5	52,75	52,87	Ga ⁺⁺⁺	26,4	439,1	39,08	39,00	7,86	3	III
65	Tb ₂ (SO ₄) ₃	134,1	81,34	81,46	Tb ⁺⁺⁺	40,7	545,1	48,52	48,41	9,76	3	I
66	Dy ₂ (SO ₄) ₃	164,3	100,6	100,72	Dy ⁺⁺⁺	50,4	606,1	53,95	53,83	10,85	3	III
67	Ho ₂ (SO ₄) ₃	153,3	94,30	94,42	Ho ⁺⁺⁺	47,2	580,2	51,64	51,52	10,39	4	IV
68	Er ₂ (SO ₄) ₃	124,6	77,70	77,82	Er ⁺⁺⁺	38,9	532,8	47,42	47,32	9,54	4	III
69	Tu ₂ (SO ₄) ₃	—	—	—	Tu ⁺⁺⁺	—	—	—	—	—	—	—
70	Yb ₂ (SO ₄) ₃	27,05	17,18	17,30	Yb ⁺⁺⁺	8,65	251,2	22,36	22,31	4,50	2	II
71	Cp ₂ (SO ₄) ₃	1,81	1,158	1,270	Cp ⁺⁺⁺	0,640	68,33	6,08	6,07	1,22	2	II

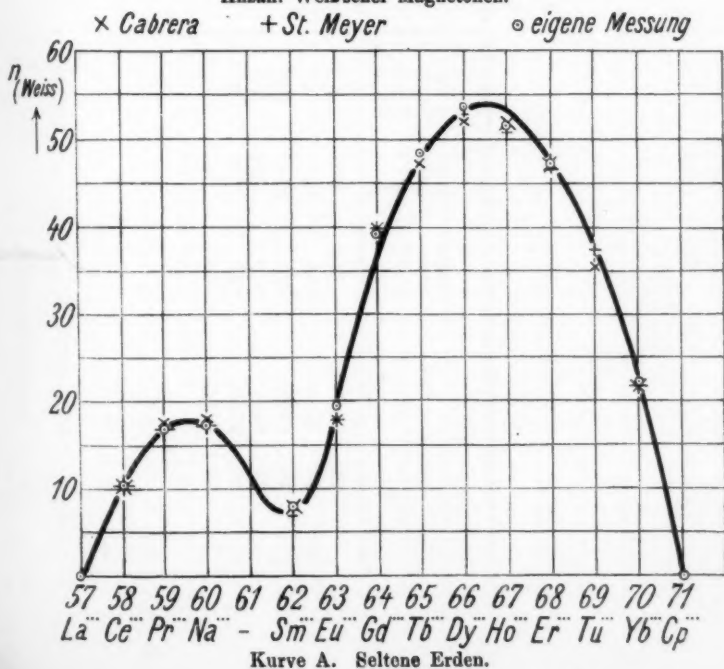
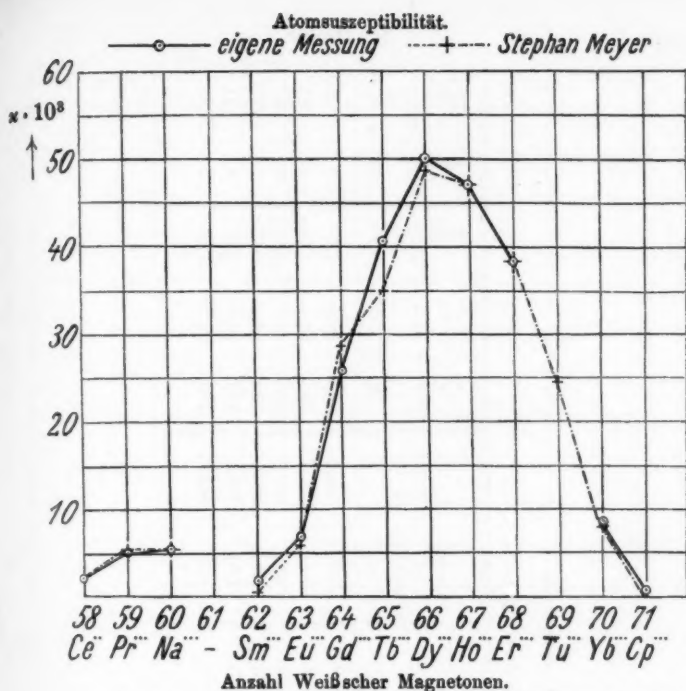
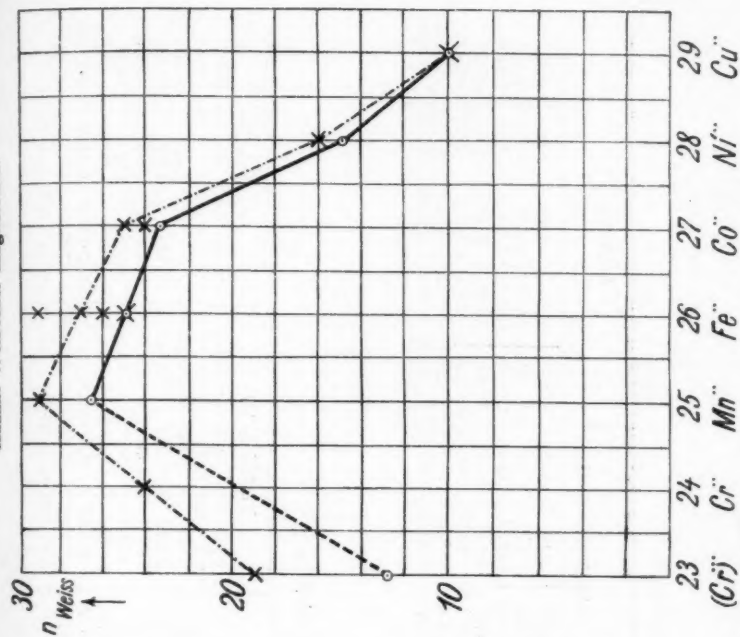


Tabelle B.
Eisen-Gruppe.

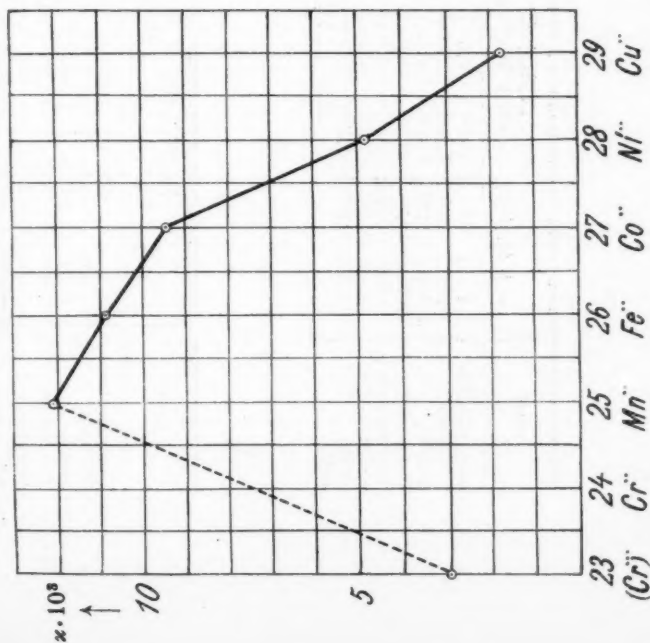
Nr.	Salz	Massen- susz. $\chi \cdot 10^6$	Mole- kularsusz. $\kappa_m \cdot 10^3$	Suszept. d. Kationen $\kappa_K \cdot 10^3 =$ $(\kappa_m - \kappa_a) \cdot 10^3$	Ion	Suszept. des Ions ($\cdot 10^3$)	Magnet. Mom. $M \cdot 10^2$	$M^W = 1123,6$	$M^W = 1126$	$M_B = 5584$	Nr. d. Tabelle	Nr. d. Kurvenbl.
24	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	14,36	5,65	5,77	Cr^{3+}	2,89	145,2	12,9	12,9	2,60	5	V
25	$\text{Mn}(\text{SO}_4)$	80,2	12,1	12,2	Mn^{2+}	12,2	297,7	26,5	26,4	5,33	6	VI
26	FeSO_4	70,7	10,7	10,8	Fe^{2+}	10,8	280,4	25,0	24,9	5,02	6	VI
27	CoSO_4	60,9	9,44	9,5	Co^{2+}	9,48	263,0	23,4	23,4	4,71	7	VII
28	NiSO_4	24,7	3,83	3,87	Ni^{2+}	3,87	168,0	15,0	14,9	3,01	8	VII
29	CuSO_4	10,5	1,68	1,72	Cu^{2+}	1,72	111,9	10,0	9,95	2,01	9	VIII

Anzahl Weißer Magnetonen.



Atomarezeptibilität.

—○— eigene Messung - - - x - - - Cabrera



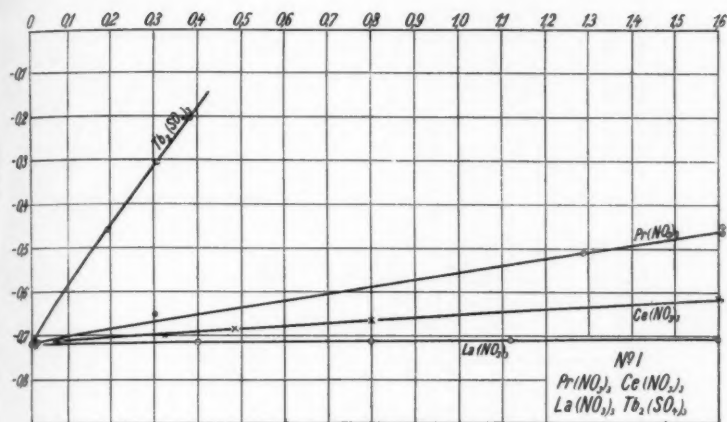
Kurve B. Eisengruppe.

Tabelle 1.

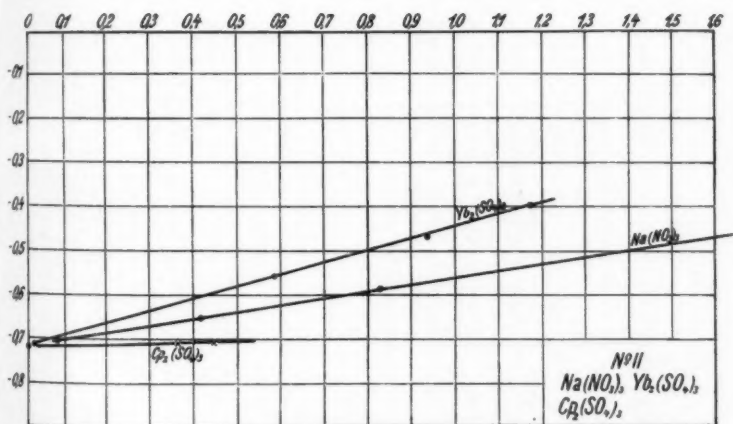
Stoff	Pr(NO ₃) ₃ [I]					La(NO ₃) ₃ [I]				
	$\varphi_L = +468,4$ $\varphi_W = -498,3$ Für *)					$\varphi_L = 402,8$ $\varphi_W = -418,1$				
Konzentration	1	1*	0,8*	0,75	0,50	0,25	0,05	1	0,50	0,25
o/o-Gehalt	1,610	1,610	1,280	1,208	0,805	0,403	0,081	1,580	0,790	0,395
Dichte	1,0163	1,0162	1,0153	1,0113	1,0016	1,0034	1,0009	1,0159	1,0075	1,0037
Temperatur	18,2°	19,3°	19,3°	18,2°	18,0°	18,1°	18,2°	19,6°	19,6°	19,6°
Retorsions- \angle φ	-187,3	-136,6	-194,4	-276,5	-341,5	-426,5	-488,2	-411,5	-413,3	-413,1
$\alpha \cdot 10^6$	-0,4800	-0,5159	-0,4595	-0,5485	-0,5985	-0,6442	-0,7113	-0,7135	-0,7152	-0,7150
$\chi \cdot 10^6$	-0,4729	-0,5080	-0,4508	-0,5426	-0,5940	-0,6420	-0,7106	-0,7025	-0,7147	-0,7171
				15,09 \pm 0,7%					-0,331 \pm 0,5%	
$\chi \cdot 10^6$										-0,7027

Tabelle 2.

Stoff	Nd(NO ₃) ₃ [II]			Yb ₂ (SO ₄) ₃ [II]			Cr ₂ (SO ₄) ₃ [II]		
	$\varphi_L = 402,8$ $\varphi_W = -418,1$			$\varphi_L = 399,8$ $\varphi_W = -421,5$			$\varphi_L = 395,3$ $\varphi_W = -437,2$		
Konzentration	1	0,50	0,25	1	0,80	0,50	1	0,80	0,50
o/o-Gehalt	1,658	0,830	0,415	1,164	0,931	0,582	0,446	0,356	0,068
Dichte	1,0216	1,0104	1,0049	1,0114	1,0089	1,0074	1,0038	1,0031	1,0004
Temperatur	18,8°	18,8°	18,4°	19,9°	20,1°	19,8°	18,4°	18,4°	18,3°
Retorsions- \angle φ	-130,0	-276,4	-343,0	-91,1	-164,6	-265,8	-426,9	-426,9	-433,1
$\alpha \cdot 10^6$	-0,4585	-0,5911	-0,6515	-0,4201	-0,4866	-0,5782	-0,7100	-0,7100	-0,7153
$\chi \cdot 10^6$	-0,4488	-0,5851	-0,6482	-0,4154	-0,4834	-0,5739	-0,7073	-0,7078	-0,7126
$\chi \cdot 10^6$		15,28 \pm 0,6%			27,05 \pm 0,8%			1,81 \pm 0,5%	



Kurve I.



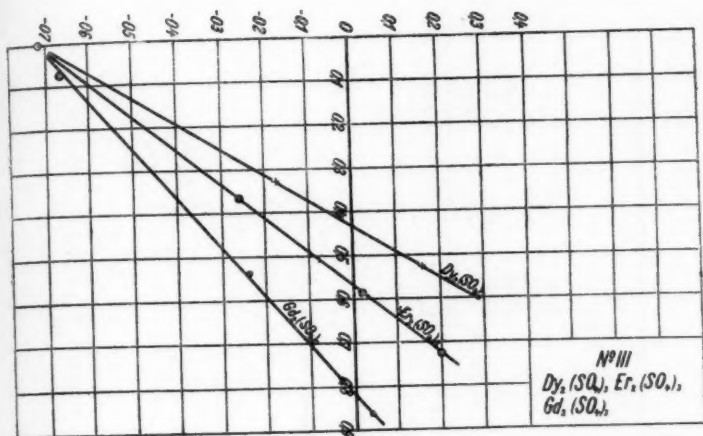
Kurve II.

Tabelle 3.

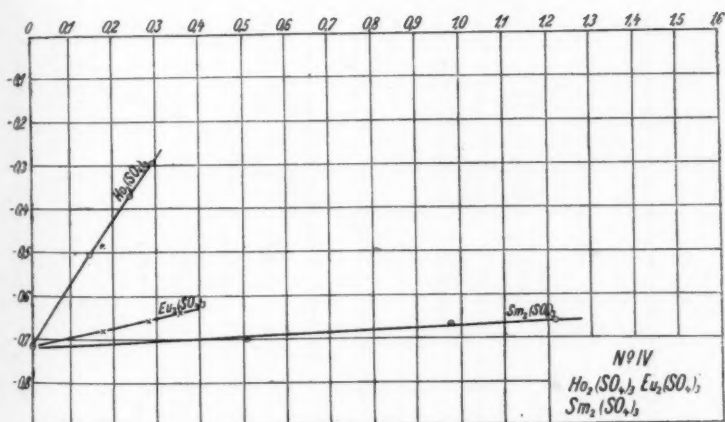
Stoff	$Tb_2(SO_4)_3$ [I] $\varphi_L = 396,2$ $\varphi_W = -424,1$		$Ce(NO_3)_3$ [I] $\varphi_L = 402,8$ $\varphi_W = -478,1$		$Dy_2(SO_4)_3$ [III] $\varphi_L = 391,3$ $\varphi_W = -440,2$		$Gd_2(SO_4)_3$ [III] $\varphi_L = 396,3$ $\varphi_W = -422,3$	
Konzentration	1	0,80	1	0,50	1	0,63	1	0,80
%-Gehalt	0,387	0,305	3,215	1,608	0,032	0,525	1,077	0,862
Dichte	1,0027	1,0020	1,0148	1,0071	1,0049	1,0051	1,0116	1,0084
Temperatur	19,5°	19,2°	19,7°	19,5°	19,6°	18,3°	19,0°	19,0°
Retorsions- α	+127,3	+17,6	-292,2	-340,2	-362,5	-411,2	+617,4	+406,5
$\alpha \cdot 10^6$	-0,2007	-0,2990	-0,6254	-0,6691	-0,6892	-0,7132	+0,2346	-0,2352
$\chi \cdot 10^6$	-0,2001	-0,2984	-0,6166	-0,6645	-0,6865	-0,7132	+0,2320	-0,2340
$\chi \cdot 10^6$	134,1 \pm 0,4%			5,69 \pm 0,7%		104,3 \pm 0,9%	87,5 \pm 0,7%	

Tabelle 4.

Stoff	$Ho_2(SO_4)_3$ [IV] $\varphi_L = 399,8$ $\varphi_W = -425,9$		$Er_2(SO_4)_3$ [III] $\varphi_L = 399,8$ $\varphi_W = -425,8$		$Sm_2(SO_4)_3$ [IV] $\varphi_L = 396,3$ $\varphi_W = -423,4$		$Eu_2(SO_4)_3$ [IV] $\varphi_L = 396,3$ $\varphi_W = -423,4$	
Konzentration	1	0,80	1	0,80	1	0,80	1	0,80
%-Gehalt	0,291	0,233	0,725	0,580	1,219	0,975	0,352	0,282
Dichte	1,0021	1,0015	1,0068	1,0052	1,0119	1,0056	1,0117	1,0023
Temperatur	19,8°	19,2°	19,3°	19,3°	19,8°	19,8°	18,7°	18,5°
Retorsions- α	+42,66	-43,4	+529,5	+338,6	-373,5	-378,4	-353,6	-366,7
$\alpha \cdot 10^6$	-0,2975	-0,3749	+0,1806	+0,0012	-0,2801	-0,6740	-0,6459	-0,6578
$\chi \cdot 10^6$	-0,2968	-0,3743	+0,1797	+0,0012	-0,2792	-0,6660	-0,6383	-0,6563
$\chi \cdot 10^6$	153,3 \pm 0,5%		134,6 \pm 0,3%		3,63 \pm 0,5%		22,42 \pm 0,6%	



Kurve III.



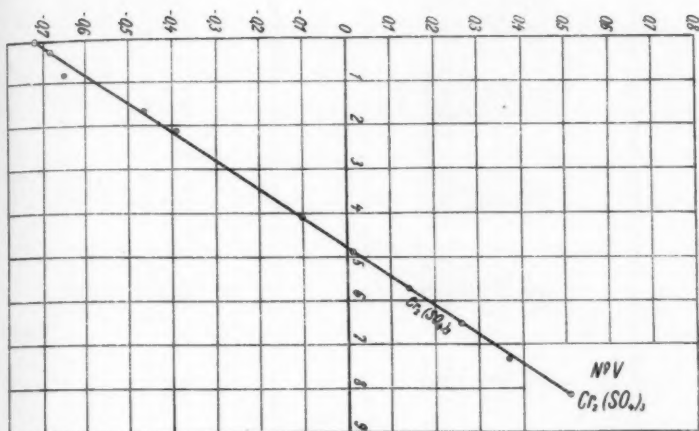
Kurve IV.

Tabelle 5.

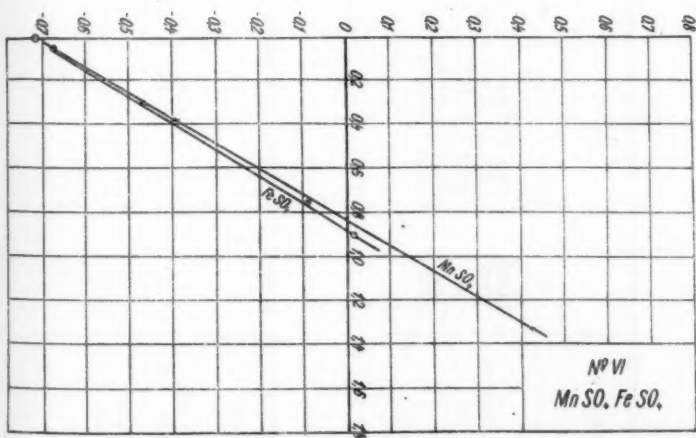
Stoff	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ [V]									
	$\varphi_L = 402,8$					$\varphi_W = -418,1$				
Konzentration	1	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,25	0,20	0,10	0,02
o/o-Gehalt	8,141	7,327	6,513	5,698	4,885	4,071	2,035	1,628	0,814	0,163
Dichte	1,0307	1,0273	1,0244	1,0212	1,0179	1,0149	1,0070	1,0055	1,0009	1,0000
Temperatur	20,1°	19,6°	19,2°	19,2°	19,0°	19,0°	19,0°	19,2°	19,5°	19,2°
Retorsions- \angle φ	+2838,6	+294,7	+667,2	+536,0	+394,3	+268,2	-67,0	-136,9	-346,8	-387,4
$\alpha_v \cdot 10^6$	+0,5150	+0,3791	+0,2635	+0,0166	+0,1447	-0,0979	-0,3935	-0,4648	-0,6550	-0,6918
$\chi_v \cdot 10^6$	+0,5113	+0,3690	+0,2573	+0,0163	+0,1417	-0,0938	-0,3908	-0,4622	-0,6544	-0,6918

Tabelle 6.

Stoff	MnSO_4 [VI]		FeSO_4 [VI]	
	$\varphi_L = 402,75$ $\varphi_W = -418,5$		$\varphi_L = 399,7$ $\varphi_W = -431,7$	
Konzentration	1	0,325	1	0,33
o/o-Gehalt	1,326	0,295	0,903	0,301
Dichte	1,0105	1,0019	1,0130	1,0038
Temperatur	18,2°	18,5°	19,0°	19,0°
Retorsions- \angle φ	+840	-137,8	+392,3	-149,7
$\alpha_v \cdot 10^6$	+0,4192	-0,4654	+0,0173	-0,0915
$\chi_v \cdot 10^6$	+0,4149	-0,4645	+0,0170	-0,0905
$\chi_v \cdot 10^6$	80,2		70,7	



Kurve V.



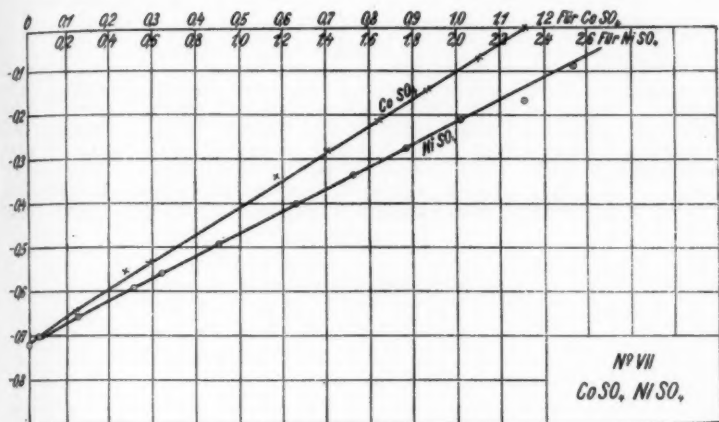
Kurve VI.

Tabelle 7.

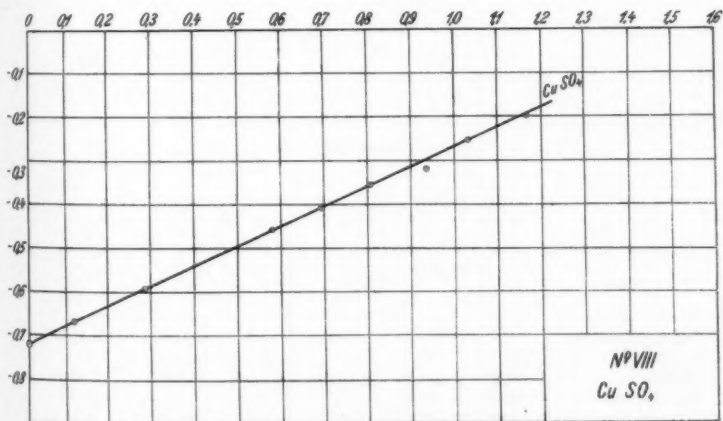
Stoff	CoSO ₄ [VII]									
	$\varphi_L = 402,8$					$\varphi_W = -418,1$				
Konzentration	1	0,80	0,70	0,60	0,60	0,50	0,25	0,20	0,10	0,02
o/-Gehalt	1,172	1,055	0,938	0,820	0,703	0,586	0,293	0,234	0,117	0,023
Dichte	1,0108	1,0093	1,0086	1,0075	1,0063	1,0055	1,0026	1,0022	1,0008	1,0000
Temperatur	20,2°	19,8°	20,1°	20,0°	19,8°	19,8°	19,6°	19,6°	19,6°	19,5°
Retorsions- α φ	+372,7	+297,8	+218,3	+137,7	+64,6	-0,17	-214,8	-243,1	-337,5	-395,6
$x_e \cdot 10^6$	-0,0033	-0,0696	-0,1431	-0,2161	-0,2823	-0,3410	-0,5354	-0,5610	-0,6465	-0,7148
$z_e \cdot 10^6$	-0,0032	-0,0696	-0,1419	-0,2145	-0,2805	-0,3390	-0,5340	-0,5597	-0,6456	-0,7148
$z_e \cdot 10^6$						60,8				

Tabelle 8.

Stoff	NiSO ₄ [VII]									
	$\varphi_L = 402,8$					$\varphi_W = -418,1$				
Konzentration	1	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,25	0,20	0,10	0,02
o/-Gehalt	2,513	2,262	2,010	1,759	1,507	1,256	0,628	0,503	0,251	0,050
Dichte	1,0227	1,0205	1,0167	1,0158	1,0137	1,0113	1,0058	1,0046	1,0025	1,0004
Temperatur	20,0°	20,0°	20,0°	20,1°	20,3°	20,3°	20,3°	20,3°	20,2°	20,0°
Retorsions- α φ	+278,5	+210,4	+144,1	+71,4	+4,7	-65,3	-244,7	-279,7	-349,2	-401,5
$x_e \cdot 10^6$	-0,0884	-0,1749	-0,2098	-0,2755	-0,3364	-0,3991	-0,5613	-0,5929	-0,6557	-0,7031
$z_e \cdot 10^6$	-0,0864	-0,1714	-0,2068	-0,2713	-0,3318	-0,3531	-0,5577	-0,5900	-0,6539	-0,7006
$z_e \cdot 10^6$						24,7				



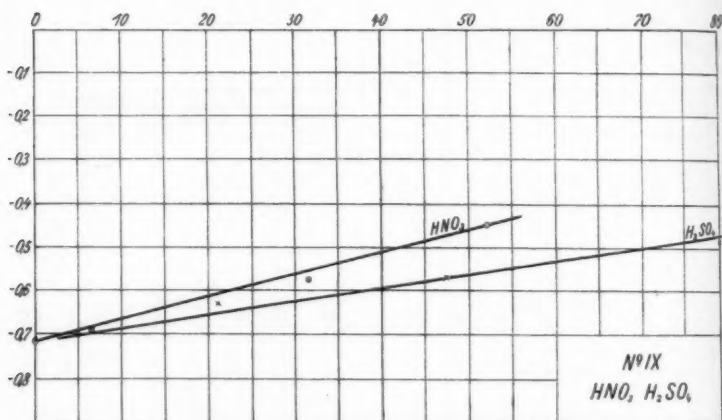
Kurve VII.



Kurve VIII.

Tabelle 9.

Stoff	CuSO ₄							
	$\varphi_L = 402,8$				$\varphi_W = -418,1$			
Konzentration	1	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,25	0,10
%-Gehalt	4,647	4,182	3,718	3,253	2,788	2,324	1,162	0,465
Dichte	1,0512	1,0456	1,0406	1,0354	1,0304	1,0202	1,0125	1,0050
Temperatur	20,2°	20,2°	20,0°	19,8°	19,8°	19,8°	19,5°	19,5°
Retorsions- α φ	+134,3	+79,7	-11,6	-26,4	-86,0	-140,5	-280,5	-361,7
$x_v \cdot 10^6$	-0,2115	-0,2686	-0,3619	-0,3265	-0,4187	-0,4681	-0,5949	-0,6684
$x_v \cdot 10^6$	-0,2012	-0,2566	-0,3200	-0,3479	-0,4064	-0,4521	-0,5875	-0,6651
$x_s \cdot 10^6$				10,50 \pm 0,4%				



Kurve IX.

Tabelle 10.

Stoff	HNO ₃ [IX]			H ₂ SO ₄ [IX]		
	$\varphi_L = 393,0$	$\varphi_W = -430,3$		$\varphi_L = 393,0$	$\varphi_W = -430,3$	
Konzentration	1	0,625	0,125	1	0,625	0,125
%-Gehalt	52,0	31,7	6,5	77,0	48,0	22,0
Dichte	1,321	1,195	1,035	1,687	1,374	1,160
Temperatur	18,5°	18,2°	18,2°	19,3°	19,3°	19,1°
Retorsions- α φ	-354,7	-391,1	-422,3	-527,1	-492,3	-434,6
$x_v \cdot 10^6$	-0,6507	-0,6836	-0,7117	-0,8063	-0,7749	-0,7228
$x_v \cdot 10^6$	-0,4924	-0,5719	-0,6876	-0,4779	-0,5640	-0,6231
$x_s \cdot 10^6$		$-0,189 \pm 1,1\%$			$-0,412 \pm 1,5\%$	

- i) C. & E. Moles, La Magnetoquímica del sulfato férrico y la Teoría de los Magnetons.
 k) C. & E. Moles, La Magnetoquímica de los compuestos de níquel y la T. d. l. M.
 l) C. Guzman, Instalación para la medida de la susceptibilidad magnética por el método de Quinke. *Annales de la Sociedad Española de Física y Química*.
 m) La constante de la ley de Curie. T. XXII. S. 463.
 n) Los magnetones de Weiss y de Bohr y la constitución del átomo. T. XXI. S. 505.
 o) Variación de la constante diamagnética del agua con la temperatura. T. XXII. S. 160.
4. Curie u. Cheneveau:
- a) *Journ. de Phys.* (4) **2**. S. 796. 1903.
 b) *Phys. Mag.* (6) **20**. S. 357. 1910.
 c) *Proc. Phys. Soc.* **22**. S. 343. 1910.
 d) *Electrician* **65**. S. 1019. 1910.
5. A. Duperier, *Ann. de la Sociedad Española de Física y Química*. T. XXII. S. 383.
6. G. Falkenberg, *Zeitschr. f. Phys.* **5** u. **6**. S. 70. 1921.
7. W. Finke, *Ann. Phys.* **31**. S. 149. 1910.
8. Gerlach, *Physik. Ztschr.* **24**. S. 275. 1923.
9. A. Heydwiller:
- a) *Ann. d. Phys.* **12**. S. 608. 1903.
 b) *Boltzmann-Festschrift*. S. 4. 1903.
10. K. Hondu u. Okubo,
- a) *Science reports of the Tohoku imp. Univ.* **7**. S. 141. 1918.
 b) *Chem. Zentralblatt* **1**. S. 882. 1921.
11. G. Joos, *Ztschr. f. Phys.* **19**. S. 347. 1923.
12. Königsberger:
- a) *Wiedemanns Ann.* **66**. S. 698. 1898.
 b) *Ann. d. Phys.* **6**. S. 515. 1901.
13. M. G. Meslin C. R. S. 237 u. ff. 1905.
14. Stefan Meyer:
- a) *Wiedemanns Ann.* **63**. S. 89. 1897.
 b) ebenda **69**. S. 255. 1899.
 c) ebenda **68**. S. 329. 1899.
 d) *Wiener Sitzungsber.* **106**. S. 594. 1897.
 e) ebenda **106**. S. 623. 1897.
 f) ebenda **107**. S. 5. 1898.
 g) ebenda **108**. S. 26. 1899.
 h) ebenda **109**. S. 400. 1900.
 i) ebenda **113**. S. 1007. 1904.
 k) *Ann. d. Phys.* **1**. S. 664. 1900.
 l) *Physik. Ztschr. Heft* **1**. S. 51. 1925.
 m) *Mitt. aus dem Institut für Radiumforschung* Nr. 171.
15. Pascal, *Ann. d. Phys.* (8) S. 195. 1910.

16. A. Picard u. A. Devaud, C.R. 1. S. 594. 1913.
17. G. Quinke, Wiedemanns Ann. 24. S. 347. 1885.
18. A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien“. S. 637 u. ff. 1924.
19. J. S. Townsend:
 - a) Phil. Trans. 187. S. 533. 1896.
 - b) Proc. Roy. Soc. 60. S. 186. 1897.
20. M. P. Vaillant, C. R. 140. S. 1633. 1905.
21. M. Voigt u. S. Kinoshita, Ann. d. Phys. 24. S. 492 u. 501. 1907.
22. H. H. Weber:
 - a) Jahrb. d. Radioakt. 12. S. 74. 1915.
 - b) Ann. d. Phys. (4) 62. S. 666. 1920.
23. P. Weiss:
 - a) Le Journ. de Phys. et la Rad. 4. Ser. 5. S. 129.
 - b) Verh. d. d. Phys. Ges. S. 718. 1911.
 - c) Phys. Ber. Heft 2. S. 118. 1925.
24. Verschiedene Verfasser: Bulletin of the National Research Council (Theories of Magnetism).

(Eingegangen 23. Januar 1926.)

3. *Quantisierung als Eigenwertproblem; von E. Schrödinger.*

(Erste Mitteilung.)

§ 1. In dieser Mitteilung möchte ich zunächst an dem einfachsten Fall des (nichtrelativistischen und ungestörten) Wasserstoffatoms zeigen, daß die übliche Quantisierungsvorschrift sich durch eine andere Forderung ersetzen läßt, in der kein Wort von „ganzen Zahlen“ mehr vorkommt. Vielmehr ergibt sich die Ganzzahligkeit auf dieselbe natürliche Art, wie etwa die Ganzzahligkeit der *Knotenzahl* einer schwingenden Saite. Die neue Auffassung ist verallgemeinerungsfähig und rührt, wie ich glaube, sehr tief an das wahre Wesen der Quantenvorschriften.

Die übliche Form der letzteren knüpft an die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung an:

$$(1) \quad H\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right) = E.$$

Es wird von dieser Gleichung eine Lösung gesucht, welche sich darstellt als *Summe* von Funktionen je einer einzigen der unabhängigen Variablen q .

Wir führen nun für S eine neue unbekannte ψ ein derart, daß ψ als ein *Produkt* von eingriffigen Funktionen der einzelnen Koordinaten erscheinen würde. D. h. wir setzen

$$(2) \quad S = K \lg \psi.$$

Die Konstante K muß aus dimensionellen Gründen eingeführt werden, sie hat die Dimension einer *Wirkung*. Damit erhält man

$$(1') \quad H\left(q, \frac{K}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial q}\right) = E.$$

Wir suchen nun *nicht* eine Lösung der Gleichung (1'), sondern wir stellen folgende Forderung. Gleichung (1') läßt sich bei Vernachlässigung der Massenveränderlichkeit stets, bei Berücksichtigung derselben wenigstens dann, wenn es sich um das *Ein-*elektronenproblem handelt, auf die Gestalt bringen: quadratische

Form von ψ und seinen ersten Ableitungen $= 0$. Wir suchen solche reelle im ganzen Konfigurationsraum eindeutige endliche und zweimal stetig differenzierbare Funktionen ψ , welche das über den ganzen Konfigurationsraum erstreckte Integral der eben genannten quadratischen Form¹⁾ zu einem *Extremum* machen. *Durch dieses Variationsproblem ersetzen wir die Quantenbedingungen.*

Wir werden für H zunächst die Hamiltonsche Funktion der Keplerbewegung nehmen und zeigen, daß die aufgestellte Forderung für *alle positiven*, aber nur für eine *diskrete Schar von negativen E -Werten* erfüllbar ist. D. h. das genannte Variationsproblem hat ein diskretes und ein kontinuierliches Eigenwertspektrum. Das diskrete Spektrum entspricht den Balmerischen Termen, das kontinuierliche den Energien der Hyperbelbahnen. Damit numerische Übereinstimmung bestehe, muß K den Wert $h/2\pi$ erhalten.

Da für die Aufstellung der Variationsgleichungen die Koordinatenwahl belanglos ist, wählen wir rechtwinkelige kartesische. Dann lautet (1') in unserem Fall (e, m sind Ladung und Masse des Elektrons):

$$(1'') \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)^2 - \frac{2m}{K^2} \left(E + \frac{e^2}{r}\right) \psi^2 = 0 .$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} .$$

Und unser Variationsproblem lautet

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta J = \delta \iiint dx dy dz \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)^2 - \right. \\ \left. - \frac{2m}{K^2} \left(E + \frac{e^2}{r}\right) \psi^2 \right] = 0 , \end{array} \right.$$

das Integral erstreckt über den ganzen Raum. Man findet daraus in gewohnter Weise

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \delta J = \int df \delta \psi \frac{\partial \psi}{\partial n} - \iiint dx dy dz \delta \psi \left[\Delta \psi + \right. \\ \left. + \frac{2m}{K^2} \left(E + \frac{e^2}{r}\right) \psi \right] = 0 . \end{array} \right.$$

Es muß also erstens

$$(5) \quad \Delta \psi + \frac{2m}{K^2} \left(E + \frac{e^2}{r}\right) \psi = 0$$

1) Es entgeht mir nicht, daß diese Formulierung nicht ganz eindeutig ist.

und zweitens muß das über die unendlich ferne geschlossene Oberfläche zu erstreckende Integral

$$(6) \quad \int df \delta \psi \frac{\partial \psi}{\partial n} = 0 .$$

(Es wird sich herausstellen, daß wir wegen dieser letzteren Forderung unser Variationsproblem noch durch eine Forderung über das Verhalten von $\delta \psi$ im Unendlichen zu ergänzen haben, damit auch das oben behauptete *kontinuierliche* Eigenwertspektrum wirklich existiere. Doch davon später.)

Die Lösung von (5) läßt sich (zum Beispiel) in räumlichen Polarkoordinaten r, ϑ, φ bewerkstelligen, indem man ψ als Produkt je einer Funktion von r , von ϑ , von φ ansetzt. Die Methode ist sattsam bekannt. Für die Abhängigkeit von den Polarwinkeln ergibt sich eine *Kugelflächenfunktion*, für die Abhängigkeit von r — die Funktion wollen wir χ nennen — erhält man leicht die Differentialgleichung:

$$(7) \quad \frac{d^2 \chi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\chi}{dr} + \left(\frac{2mE}{K^2} + \frac{2m e^2}{K^2 r} - \frac{n(n+1)}{r^2} \right) \chi = 0 .$$

$$n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Die Beschränkung von n auf ganze Zahlen ist bekanntlich *notwendig*, damit die Abhängigkeit von den Polarwinkeln *eindeutig* werde. — Wir benötigen Lösungen von (7), die für alle nichtnegativen reellen r -Werte endlich bleiben. Nun hat¹⁾ die Gleichung (7) in der komplexen r -Ebene *zwei* Singularitäten, bei $r = 0$ und $r = \infty$, von denen die zweite eine „Stelle der Unbestimmtheit“ (wesentlich singuläre Stelle) *aller* Integrale ist, die erste hingegen nicht (für kein Integral). Diese beiden Singularitäten bilden gerade die *Randpunkte unseres reellen Intervalls*. In einem solchen Falle weiß man nun, daß die Forderung des *Endlichbleibens* in den Randpunkten für die Funktion χ einer *Randbedingung* gleichkommt. Die Gleichung hat *im allgemeinen* überhaupt kein Integral, das in *beiden* Randpunkten endlich bleibt, sondern ein solches Integral existiert

1) Für die Anleitung zur Behandlung der Gleichung (7) bin ich Hermann Weyl zu größtem Dank verpflichtet. Ich verweise für die im folgenden nicht bewiesenen Behauptungen auf L. Schlesinger, Differentialgleichungen (Sammlung Schubert Nr. 13, Göschen 1900, besonders Kap. 3 und 5.)

nur für gewisse ausgezeichnete Werte der in der Gleichung auftretenden Konstanten. Diese ausgezeichneten Werte gilt es zu bestimmen.

Der eben hervorgehobene Sachverhalt ist der *springende Punkt* in der ganzen Untersuchung.

Wir betrachten zunächst die singuläre Stelle $r = 0$. Die sogenannte *determinierende Fundamentalgleichung*, welche das Verhalten der Integrale an dieser Stelle bestimmt, ist

$$(8) \quad \varrho(\varrho - 1) + 2\varrho - n(n + 1) = 0$$

mit den Wurzeln

$$(8') \quad \varrho_1 = n, \quad \varrho_2 = -(n + 1).$$

Die beiden kanonischen Integrale an dieser Stelle gehören also zu den Exponenten n und $-(n + 1)$. Von ihnen ist, da n nicht negativ ist, nur das erste für uns brauchbar. Es wird, da es zu dem *größeren* Exponenten gehört, durch eine gewöhnliche Potenzreihe dargestellt, die mit r^n beginnt. (Das andere Integral, das uns nicht interessiert, kann, wegen der ganzzahligen Differenz zwischen den Exponenten, einen Logarithmus enthalten.) Da der nächste singuläre Punkt erst im Unendlichen liegt, konvergiert die genannte Potenzreihe beständig und stellt eine *Ganze Transzendente* dar. Wir stellen also fest:

Die gesuchte Lösung ist eine (bis auf einen belanglosen konstanten Faktor) eindeutig bestimmte Ganze Transzendente, die bei $r = 0$ zum Exponenten n gehört.

Es handelt sich jetzt darum, das Verhalten dieser Funktion im *Unendlichen* der positiven reellen Achse zu untersuchen. Dazu vereinfachen wir die Gleichung (7) durch die Substitution

$$(9) \quad \chi = r^\alpha U,$$

worin α so gewählt wird, daß das Glied mit $1/r^2$ fortfällt. Dazu muß α einen der beiden Werte n , $-(n + 1)$ erhalten, wie man leicht nachrechnet. Gleichung (7) nimmt dann die Form an:

$$(7') \quad \frac{d^3 U}{dr^3} + \frac{2(\alpha + 1)}{r} \frac{dU}{dr} + \frac{2m}{K^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) U = 0.$$

Ihre Integrale gehören bei $r = 0$ zu den Exponenten 0 und $-2\alpha - 1$. Für den ersten α -Wert, $\alpha = n$, ist das *erste*, für

den zweiten α -Wert, $\alpha = -(n+1)$, ist das zweite dieser Integrale eine Ganze Transzendente und führt nach (9) auf die gesuchte Lösung, die ja eindeutig ist. Wir verlieren also nichts, wenn wir uns auf einen der beiden α -Werte beschränken. Wir wählen

$$(10) \quad \alpha = n.$$

Unsere Lösung U gehört dann also bei $r = 0$ zum Exponenten 0. Gleichung (7') bezeichnen die Mathematiker als Laplacesche Gleichung. Der allgemeine Typus ist

$$(7'') \quad U'' + \left(\delta_0 + \frac{\delta_1}{r}\right) U' + \left(\varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1}{r}\right) U = 0.$$

Bei uns haben die Konstanten die Werte

$$(11) \quad \delta_0 = 0, \quad \delta_1 = 2(\alpha + 1), \quad \varepsilon_0 = \frac{2mE}{K^2}, \quad \varepsilon_1 = \frac{2me^2}{K^2}.$$

Dieser Gleichungstypus ist aus dem Grunde verhältnismäßig einfach zu behandeln, weil die sogenannte Laplacesche Transformation, die im allgemeinen wieder eine Gleichung zweiter Ordnung ergibt, hier auf die erste Ordnung führt, die durch Quadraturen lösbar ist. Dies gestattet eine Darstellung der Lösungen von (7'') selbst durch Integrale im Komplexen. Ich führe hier nur das Endergebnis an.¹⁾ Das Integral

$$(12) \quad U = \int_L e^{zr} (z - c_1)^{\alpha_1 - 1} (z - c_2)^{\alpha_2 - 1} dz$$

ist eine Lösung von (7'') für einen Integrationsweg L , für den

$$(13) \quad \int_L \frac{d}{dz} [e^{zr} (z - c_1)^{\alpha_1} (z - c_2)^{\alpha_2}] dz = 0.$$

Die Konstanten $c_1, c_2, \alpha_1, \alpha_2$ haben folgende Werte. c_1 und c_2 sind die Wurzeln der quadratischen Gleichung

$$(14) \quad z^2 + \delta_0 z + \varepsilon_0 = 0$$

und

$$(14') \quad \alpha_1 = \frac{\varepsilon_1 + \delta_1 c_1}{c_1 - c_2}, \quad \alpha_2 = \frac{\varepsilon_1 + \delta_1 c_2}{c_2 - c_1}.$$

¹⁾ Vgl. L. Schlesinger, a. a. O. Die Theorie verdankt man H. Poincaré und J. Horn.

Im Falle der Gleichung (7') wird also nach (11) und (10)

$$(14'') \quad \begin{cases} c_1 = + \sqrt{\frac{-2mE}{K^2}}, & c_2 = - \sqrt{\frac{-2mE}{K^2}}; \\ \alpha_1 = \frac{m e^2}{K \sqrt{-2mE}} + n + 1, & \alpha_2 = - \frac{m e^2}{K \sqrt{-2mE}} + n + 1. \end{cases}$$

Die Integraldarstellung (12) gestattet nicht nur, das asymptotische Verhalten der Gesamtheit von Lösungen, wenn r in bestimmter Weise ins Unendliche geht, zu überblicken, sondern auch, dieses Verhalten für eine *bestimmte* Lösung anzugeben, was immer viel schwieriger ist.

Wir wollen nun zunächst den Fall, daß α_1 und α_2 reelle ganze Zahlen sind, *ausschließen*. Der Fall tritt, wenn er eintritt, stets für beide Größen gleichzeitig ein und zwar dann und nur dann, wenn

$$(15) \quad \frac{m e^2}{K \sqrt{-2mE}} = \text{reelle ganze Zahl}.$$

Wir nehmen also jetzt an, daß (15) nicht erfüllt ist.

Das Verhalten der Gesamtheit von Lösungen für eine bestimmte Art des Unendlichwerdens von r — wir wollen stets denken für realpositives Unendlichwerden — wird alsdann¹⁾ charakterisiert durch das Verhalten der beiden linear unabhängigen Lösungen, die durch folgende *zwei Spezialisierungen* des Integrationsweges L erhalten werden, und die wir U_1 und U_2 nennen wollen. Beide Male komme z aus dem Unendlichen und gehe auf demselben Wege dorthin zurück, und zwar in solcher Richtung, daß

$$(16) \quad \lim_{z \rightarrow \infty} e^{zr} = 0,$$

d. h. der Realteil von zr soll negativ unendlich werden. Hierdurch wird der Bedingung (13) genügt. *Dazwischen* werde im einen Falle (Lösung U_1) die Stelle c_1 , im anderen Falle (Lösung U_2) die Stelle c_2 je einmal umlaufen.

Diese beiden Lösungen werden nun für sehr große realpositive r -Werte *asymptotisch* (im Sinne Poincarés) dargestellt durch

1) Wenn (15) erfüllt ist, wird mindestens der eine von den beiden im Text beschriebenen Integrationswegen unbrauchbar, da er ein verschwindendes Ergebnis liefert.

$$(17) \begin{cases} U_1 \sim e^{c_1 r} r^{-a_1} (-1)^{a_1} (e^{2\pi i a_1} - 1) \Gamma(\alpha_1) (c_1 - c_2)^{a_1-1}, \\ U_2 \sim e^{c_2 r} r^{-a_2} (-1)^{a_2} (e^{2\pi i a_2} - 1) \Gamma(\alpha_2) (c_2 - c_1)^{a_2-1}, \end{cases}$$

wobei wir uns hier mit dem ersten Glied der nach ganzen negativen Potenzen von r fortschreitenden asymptotischen Reihen begnügen.

Wir haben nun die beiden Fälle $E \geq 0$ zu unterscheiden. Sei zunächst

1. $E > 0$. Wir bemerken erstens, daß hierdurch das Nichtzutreffen von (15) eo ipso gewährleistet ist, weil diese Größe reinimaginär wird. Ferner werden nach (14'') auch c_1 und c_2 reinimaginär. Die Exponentialfunktionen in (17) sind also, da r reell ist, endlichbleibende periodische Funktionen. Die Werte von α_1 und α_2 nach (14'') zeigen, daß U_1 und U_2 beide wie r^{-n-1} gegen Null gehen. Dasselbe muß also von unserer ganzen transzendenten Lösung U gelten, deren Verhalten wir suchen, wie immer sie sich aus U_1 und U_2 linear zusammensetzen möge. Ferner lehrt (9) mit Beachtung von (10), daß die Funktion χ , d. i. die ganze transzendente Lösung der ursprünglich vorliegenden Gleichung (7), immer noch wie $1/r$ gegen Null geht, da sie aus U durch Multiplikation mit r^n entsteht. Wir können also aussprechen:

Die Eulersche Differenzialgleichung (5) unseres Variationsproblems hat für jedes positive E Lösungen, die im ganzen Raum eindeutig endlich und stetig sind und im Unendlichen unter beständigen Oszillationen wie $1/r$ gegen Null gehen. — Von der Oberflächenbedingung (6) wird noch zu sprechen sein.

2. $E < 0$. In diesem Fall ist die Möglichkeit (15) nicht eo ipso ausgeschlossen, doch halten wir vorläufig an ihrem verabredeten Ausschluß fest. Dann wächst nach (14'') und (17) U_1 für $r = \infty$ über alle Grenzen, U_2 dagegen verschwindet exponentiell. Unsere Ganze Transzendente U (und dasselbe gilt von χ) wird also dann und nur dann endlich bleiben, wenn U mit U_2 bis auf einen numerischen Faktor identisch ist. Das ist aber nicht der Fall. Man erkennt das so: wählt man in (12) für den Integrationsweg L einen geschlossenen Umlauf um beide Punkte c_1 und c_2 , welcher Umlauf wegen der Ganzzahligkeit der Summe $\alpha_1 + \alpha_2$ dann wirklich auf der Riemannschen Fläche des Integranden geschlossen ist, mithin eo ipso der

Bedingung (13) genügt, so läßt sich leicht zeigen, daß das Integral (12) alsdann *unsere Ganze Transzendente* U darstellt. Es läßt sich nämlich in eine Reihe nach positiven Potenzen von r entwickeln, die jedenfalls für hinreichend kleine r konvergiert, daher der Differentialgleichung (7') genügt, daher mit derjenigen für U zusammenfallen muß. Also: U wird durch (12) dargestellt, wenn L ein geschlossener Umlauf um beide Punkte, c_1 und c_2 , ist. Dieser geschlossene Umlauf läßt sich aber so verzerren, daß er aus den beiden früher betrachteten Integrationswegen, die zu U_1 und U_2 gehören, *additiv kombiniert* erscheint und zwar mit *nicht verschwindenden Faktoren*, etwa 1 und $e^{2\pi i \alpha_1}$. Daher kann U nicht mit U_2 übereinstimmen, sondern muß auch U_1 enthalten. W. z. b. w.

Unsere Ganze Transzendente U , die unter den Lösungen von (7') allein für die Problemlösung in Betracht kommt, bleibt also unter den gemachten Voraussetzungen für große r *nicht* endlich. — Vorbehaltlich der *Vollständigkeitsuntersuchung*, d. h. des Nachweises, daß unser Verfahren *alle* linear unabhängigen Problemlösungen finden läßt, dürfen wir also aussprechen:

Für negative E , welche der Bedingung (15) nicht genügen, hat unser Variationsproblem keine Lösung.

Wir haben jetzt nur noch diejenige diskrete Schar von negativen E -Werten zu untersuchen, welche der *Bedingung (15)* genügen. α_1 und α_2 sind dann also beide ganzzahlig. Von den zwei Integrationswegen, welche uns früher das Fundamentalsystem U_1, U_2 geliefert haben, muß sicherlich der erste abgeändert werden, um Nichtverschwindendes zu liefern. Denn $\alpha_1 - 1$ ist sicherlich positiv, die Stelle c_1 ist also jetzt weder ein Verzweigungspunkt noch ein Pol des Integranden, sondern eine gewöhnliche Nullstelle. Es kann auch die Stelle c_2 regulär werden, wenn nämlich auch $\alpha_2 - 1$ nicht negativ ist. In *jedem* Falle aber lassen sich zwei passende Integrationswege leicht angeben und die Integration auf ihnen sogar in geschlossener Form durch bekannte Funktionen ausführen, so daß das Verhalten der Lösungen vollkommen überblickt wird.

Sei nämlich

$$(15') \quad \frac{m e^2}{K \sqrt{-2 m E}} = l; \quad l = 1, 2, 3, 4, \dots$$

Dann ist nach (14'')

$$(14''') \quad \alpha_1 - 1 = l + n, \quad \alpha_2 - 1 = -l + n.$$

Man hat nun die beiden Fälle zu unterscheiden $l \leq n$ und $l > n$. Sei zunächst

a) $l \leq n$. Dann verlieren c_2 und c_1 jedweden singulären Charakter, gewinnen aber dafür die Eignung, als Anfangs- oder Endpunkte des Integrationsweges zu fungieren, behufs Erfüllung der Bedingung (13). Ein dritter hierfür geeigneter Punkt ist das Negativreellunendliche. Jeder Weg zwischen zweien dieser drei Punkte liefert eine Lösung und von diesen drei Lösungen sind je zwei linear unabhängig, wie man leicht bestätigt, indem man die Integrale in geschlossener Form ausrechnet. Im besonderen wird die *ganze transzendente Lösung* durch den Integrationsweg von c_1 nach c_2 geliefert. Denn daß *dieses* Integral für $r = 0$ regulär bleibt, erkennt man sofort, ohne es auszurechnen. Ich betone das, weil die wirkliche Ausrechnung eher geeignet ist, diesen Sachverhalt zu verschleiern. Dagegen zeigt *sie*, daß das Integral für positiv unendlich große r über alle Grenzen wächst. *Endlich* bleibt für große r eines von den beiden *anderen* Integralen, das aber dafür für $r = 0$ unendlich wird.

Wir erhalten also im Falle $l \leq n$ *keine* Problemlösung.

b) $l > n$. Dann ist nach (14''') c_1 eine Nullstelle, c_2 ein Pol mindestens erster Ordnung des Integranden. Zwei unabhängige Integrale werden dann geliefert: das eine durch den Weg, der von $z = -\infty$, vorsichtshalber mit Vermeidung des Pols, zur Nullstelle führt; das andere durch das *Residuum* im Pol. *Letzteres* ist die Ganze Transzendente. Wir wollen seinen ausgerechneten Wert angeben, aber gleich mit r^n multipliziert, wodurch wir nach (9) und (10) die Lösung χ der ursprünglich vorliegenden Gleichung (7) erhalten. (Die belanglose multiplikative Konstante ist willkürlich adjustiert.) Man findet:

$$(18) \chi = f\left(r \frac{\sqrt{-2mE}}{K}\right); \quad f(x) = x^n e^{-x} \sum_{k=0}^{l-n-1} \frac{(-2x)^k}{k!} \binom{l+n}{l-n-1-k}.$$

Man erkennt, daß dies wirklich eine brauchbare Lösung ist, da sie für alle reellen nichtnegativen r endlich bleibt. Durch

ihr exponentielles Verschwinden im Unendlichen wird überdies die Oberflächenbedingung (6) verbürgt. Wir fassen die Resultate für negative E zusammen:

Bei negativem E hat unser Variationsproblem dann und nur dann Lösungen, wenn E der Bedingung (15) genügt. Der ganzen Zahl n , welche die Ordnung der in der Lösung auftretenden Kugelflächenfunktion angibt, dürfen dann immer nur Werte kleiner als 1 erteilt werden (wovon stets mindestens einer zur Verfügung steht). Der von r abhängige Teil der Lösung wird durch (18) gegeben.

Durch Abzählung der Konstanten in den Kugelflächenfunktionen (bekanntlich $2n + 1$) findet man ferner:

Die gefundene Lösung enthält für eine zulässige Kombination (n, l) genau $2n + 1$ willkürliche Konstanten; für einen vorgegebenen l -Wert also l^2 willkürliche Konstanten.

Wir haben damit die eingangs aufgestellten Behauptungen über das Eigenwertspektrum unseres Variationsproblems in den Hauptzügen bestätigt, immerhin bestehen noch Lücken.

Erstens der Nachweis der Vollständigkeit des gesamten nachgewiesenen Systems von Eigenfunktionen. Damit will ich mich in dieser Note nicht befassen. Nach anderweitigen Erfahrungen darf man vermuten, daß uns keine Eigenwerte entgangen sind.

Zweitens ist jetzt daran zu erinnern, daß die für positives E nachgewiesenen Eigenfunktionen nicht ohne weiteres das Variationsproblem in der Form, in der es anfangs gestellt wurde, lösen, weil sie im Unendlichen nur wie $1/r$, $\frac{\partial \psi}{\partial r}$ auf einer großen Kugel also nur wie $1/r^2$ gegen Null geht. Das Oberflächenintegral (6) bleibt daher gerade noch von der Ordnung des $\delta \psi$ im Unendlichen. Wünscht man also das kontinuierliche Spektrum wirklich mit zu erhalten, so muß man dem Problem noch eine Bedingung hinzufügen: etwa daß $\delta \psi$ im Unendlichen verschwinden, oder wenigstens, daß es einem konstanten Wert zustreben soll, unabhängig von der Richtung, in der man ins räumlich Unendliche geht; in letzterem Fall bringen die Kugelflächenfunktionen das Oberflächenintegral zum Verschwinden.

§ 2. Die Bedingung (15) ergibt

$$(19) \quad -E_l = \frac{m e^4}{2 K^2 l^2}.$$

Es ergeben sich also die wohlbekannten Bohrschen Energieniveaus, die den Balmertermen entsprechen, wenn man der Konstante K , die wir in (2) aus dimensionellen Gründen einführen mußten, den Wert erteilt

$$(20) \quad K = \frac{h}{2\pi}.$$

Dann wird ja

$$(19') \quad -E_l = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 l^2}.$$

Unser l ist die Hauptquantenzahl. $n + 1$ hat Analogie mit der Azimutalquantenzahl, die weitere Aufspaltung dieser Zahl bei der näheren Bestimmung der Kugelflächenfunktionen kann mit der Aufspaltung des Azimutalquants in ein „äquatoriales“ und ein „polares“ Quant in Analogie gesetzt werden. Diese Zahlen bestimmen hier das System der Knotenlinien auf der Kugel. Auch die „radiale Quantenzahl“, $l - n - 1$ bestimmt genau die Zahl der „Knotenkugeln“, denn man kann sich leicht überzeugen, daß die Funktion $f(x)$ in (18) genau $l - n - 1$ positive reelle Wurzeln hat. — Die positiven E -Werte entsprechen dem Kontinuum der hyperbolischen Bahnen, denen man in gewissem Sinn die radiale Quantenzahl ∞ zuschreiben kann. Dem entspricht, daß, wie wir gesehen haben, die betreffenden Lösungsfunktionen unter *beständigen* Oszillationen ins Unendliche hinaus laufen.

Von Interesse ist noch, daß der Bereich, innerhalb dessen die Funktionen (18) merklich von Null verschieden sind und innerhalb dessen sich ihre Oszillationen abspielen, jedenfalls von der *allgemeinen Größenordnung* der großen Achse der zugeordneten Ellipse ist. Der Faktor, mit dem multipliziert der Radiusvektor als Argument der konstantenfreien Funktion f auftritt, ist — selbstverständlich — das Reziproke einer Länge, und diese Länge ist

$$(21) \quad \frac{K}{\sqrt{-2mE}} = \frac{K^2 l}{m e^2} = \frac{h^2 l}{4\pi^2 m e^2} = \frac{a_l}{l},$$

wo a_l die Halbachse der l -ten Ellipsenbahn. (Die Gleichungen folgen aus (19) zusammen mit der bekannten Beziehung $E_l = -\frac{e^2}{2a_l}$).

Die Größe (21) gibt die Größenordnung des Wurzelbereiches für kleinzahliges l und n ; denn dann darf angenommen werden, daß die Wurzeln von $f(x)$ von der Größenordnung Eins sind. Das ist natürlich nicht mehr der Fall, wenn die Koeffizienten des Polynoms große Zahlen sind. Ich möchte auf die genauere Abschätzung der Wurzeln jetzt nicht eingehen, glaube aber, daß obige Behauptung sich dabei ziemlich genau bestätigen wird.

§ 3. Es liegt natürlich sehr nahe, die Funktion ψ auf einen *Schwingungsvorgang* im Atom zu beziehen, dem die den Elektronenbahnen heute vielfach bezweifelte Realität in höherem Maße zukommt als ihnen. Ich hatte auch ursprünglich die Absicht, die neue Fassung der Quantenvorschrift in dieser mehr anschaulichen Art zu begründen, habe aber dann die obige neutral mathematische Form vorgezogen, weil sie das Wesentliche klarer zutage treten läßt. Als das Wesentliche erscheint mir, daß in der Quantenvorschrift nicht mehr die geheimnisvolle „Ganzzahligkeitsforderung“ auftritt, sondern diese ist sozusagen einen Schritt weiter zurückverfolgt: sie hat ihren Grund in der Endlichkeit und Eindeutigkeit einer gewissen Raumfunktion.

Ich möchte auch jetzt noch nicht näher auf die Erörterung der Vorstellungsmöglichkeiten über diesen Schwingungsvorgang eingehen, bevor etwas kompliziertere Fälle in der neuen Fassung mit Erfolg durchgerechnet sind. Es ist nicht ausgemacht, daß dieselbe in ihren Ergebnissen ein bloßer Abklatsch der üblichen Quantentheorie sein wird. Z. B. führt das relativistische Keplerproblem, wenn man es genau nach der eingangs gegebenen Vorschrift durchrechnet, merkwürdigerweise auf *halbzahlige Teilquanten* (Radial- und Azimutquant).

Immerhin seien zuder Schwingungsvorstellung hiernoch einige Bemerkungen erlaubt. Vor allem möchte ich nicht unerwähnt lassen, daß ich die Anregung zu diesen Überlegungen in erster Linie den geistvollen Theses des Hrn. Louis de Broglie¹⁾ verdanke und dem Nachdenken über die räumliche Verteilung jener „Phasenwellen“, von denen er gezeigt hat, daß ihrer stets eine ganze Zahl, entlang der Bahn gemessen, auf jede

1) L. de Broglie, Ann. de Physique (10) 3. S. 22. 1925 (Thèses, Paris 1924)

Periode oder Quasiperiode des Elektrons entfallen. Der Hauptunterschied ist, daß de Broglie an fortschreitende Wellen denkt, während wir, wenn wir unseren Formeln die Schwingungsvorstellung unterlegen, auf stehende Eigenschwingungen geführt werden. Ich habe kürzlich¹⁾ gezeigt, daß man die Einsteinsche Gastheorie auf die Betrachtung solcher stehender Eigenschwingungen, für welche man das Dispersionsgesetz der de Broglieschen Phasenwellen ansetzt, gründen kann. Die obigen Betrachtungen für das Atom hätten sich als Verallgemeinerung jener Überlegungen am Gasmodell darstellen lassen.

Faßt man die einzelnen Funktionen (18), multipliziert mit einer Kugelflächenfunktion der Ordnung n , als die Beschreibung von Eigenschwingungsvorgängen auf, dann muß die Größe E etwas mit der Frequenz des betreffenden Vorganges zu tun haben. Nun ist man gewöhnt, daß bei Schwingungsproblemen der „Parameter“ (gewöhnlich λ genannt) dem Quadrat der Frequenz proportional ist. Aber erstens würde ein solcher Ansatz im vorliegenden Fall gerade für die negativen E -Werte zu imaginären Frequenzen führen, zweitens sagt dem Quantentheoretiker sein Gefühl, daß die Energie der Frequenz selbst und nicht ihrem Quadrat proportional sein muß.

Der Widerspruch löst sich folgendermaßen. Für den „Parameter“ E der Variationsgleichung (5) ist ja vorläufig kein natürliches Nullniveau festgelegt, besonders da die unbekannte Funktion ψ außer mit E noch mit einer Funktion von r multipliziert erscheint, die, unter entsprechender Änderung des Nullniveaus von E , um eine Konstante abgeändert werden kann. Folglich ist die „Erwartung des Schwingungstheoretikers“ dahin zu berichtigen, daß nicht E selbst — das, was wir bisher so nannten und auch weiter so nennen wollen — sondern E vermehrt um eine gewisse Konstante dem Quadrat der Frequenz proportional erwartet wird. Sei diese Konstante nun sehr groß im Vergleich zu den Beträgen aller vorkommenden negativen E -Werte [die ja durch (15) beschränkt sind]. Dann werden erstens die Frequenzen reell, zweitens aber werden unsere E -Werte, da sie nur relativ kleinen Frequenzunterschieden entsprechen, tatsächlich sehr angenähert diesen Frequenzunter-

1) Erscheint demnächst in der Physik. Zeitschr.

schieden proportional. Das hinwiederum ist alles, was das „natürliche Gefühl“ des Quantentheoretikers verlangen kann, solange das Nullniveau der *Energie* nicht festgelegt ist.

Die Auffassung, daß die Frequenz des Schwingungsvorganges etwa durch

$$(22) \quad \nu = C' \sqrt{C + E} = C' \sqrt{C} + \frac{C'}{2\sqrt{C}} E + \dots$$

gegeben sei, wo C eine gegen alle E sehr große Konstante, hat aber noch einen anderen sehr schätzenswerten Vorzug. Sie vermittelt ein Verständnis für die Bohrsche Frequenzbedingung. Nach der letzteren sind doch die *Emissionsfrequenzen* den *E-Differenzen* proportional, also nach (22) auch den Differenzen der Eigenfrequenzen ν jener hypothetischen Schwingungsvorgänge. Und zwar sind die Eigenfrequenzen alle sehr groß gegen die Emissionsfrequenzen, stimmen unter sich nahe überein. Die Emissionsfrequenzen erscheinen demnach als tiefe „Differenztöne“ der mit viel höherer Frequenz erfolgenden Eigenschwingungen selbst. Daß beim Hinüberwandern der Energie aus der einen in die andere Normalschwingung *irgendetwas* — ich meine die Lichtwelle — in Erscheinung tritt, dem als *Frequenz* jene *Frequenzdifferenz* zukommt, ist sehr verständlich; man braucht sich nur vorzustellen, daß die Lichtwelle ursächlich verknüpft ist mit den während des Überganges an jeder Raumstelle notwendig auftretenden *Schwebungen* und daß die Frequenz des Lichtes bestimmt wird durch die Häufigkeit, mit der das Intensitätsmaximum des Schwebungsvorganges pro Sekunde wiederkehrt.

Es mag Bedenken erregen, daß diese Schlüsse sich auf die Beziehung (22) in ihrer *näherungsweise* Gestalt (nach Entwicklung der Quadratwurzel) gründen, wodurch die Bohrsche Frequenzbedingung selbst scheinbar den Charakter einer Näherungsformel erhält. Das ist aber nur scheinbar und wird völlig vermieden, wenn man die *relativistische* Theorie entwickelt, durch welche überhaupt erst ein tieferes Verständnis vermittelt wird. Die große additive Konstante C hängt natürlich aufs innigste zusammen mit der Ruhenergie mc^2 des Elektrons. Auch das scheinbar *nochmalige* und *unabhängige* Auftreten der Konstante h [die doch schon durch (20) eingeführt war] in der Frequenzbedingung wird durch die relativistische Theorie auf-

geklärt bzw. vermieden. Aber leider begegnet ihre einwandfreie Durchführung vorläufig noch gewissen, oben berührten Schwierigkeiten.

Es ist kaum nötig, hervorzuheben, um wie vieles sympathischer die Vorstellung sein würde, daß bei einem Quantenübergang die Energie aus einer Schwingungsform in eine andere übergeht, als die Vorstellung von den springenden Elektronen. Die Änderung der Schwingungsform kann sich stetig in Raum und Zeit vollziehen, sie kann gern solange dauern, als erfahrungsgemäß (Kanalstrahlversuche von W. Wien) der Emissionsprozeß dauert; und gleichwohl werden, wenn während dieses Übergangs das Atom für verhältnismäßig kurze Zeit einem elektrischen Feld ausgesetzt wird, das die Eigenfrequenzen verstimmt, die Schwebungsfrequenzen sogleich mitverstimmt werden, und zwar gerade nur solange als das Feld einwirkt. Diese experimentell festgestellte Tatsache bereitet bekanntlich dem Verständnis bisher die größten Schwierigkeiten, man vergleiche etwa die Diskussion in dem bekannten Lösungsversuch von Bohr-Kramers-Slater.

Im übrigen darf man in der Freude über das menschliche Näherrücken all dieser Dinge doch nicht vergessen, daß die Vorstellung, das Atom schwinde, wenn es nicht strahlt, jeweilig in Form *einer* Eigenschwingung, daß, sage ich, diese Vorstellung, *wenn* sie festgehalten werden muß, sich doch immer noch sehr stark von dem *natürlichen* Bild eines schwingenden Systems entfernt. Denn ein makroskopisches System verhält sich ja bekanntlich nicht so, sondern liefert im allgemeinen ein Potpourri seiner Eigenschwingungen. Man darf aber seine Ansicht in diesem Punkt nicht voreilig festlegen. Auch ein Potpourri von Eigenschwingungen am einzelnen Atom würde nichts verschlagen, sofern dabei ja auch keine anderen Schwebungsfrequenzen auftreten als diejenigen, zu deren Emission das Atom erfahrungsgemäß *unter Umständen* befähigt ist. Auch die gleichzeitige wirkliche Aussendung vieler von diesen Spektrallinien durch dasselbe Atom widerspricht keiner Erfahrung. Man könnte sich also gut denken, daß bloß im Normalzustand (und näherungsweise in gewissen „metastabilen“ Zuständen) das Atom mit *einer* Eigenfrequenz schwingt und eben aus diesem Grunde *nicht* strahlt, weil nämlich keine Schwebungen auftreten.

Die *Anregung* bestünde in einer gleichzeitigen Erregung einer oder mehrerer anderer Eigenfrequenzen, wodurch dann Schwebungen entstehen, welche die Lichtemission hervorrufen.

Unter allen Umständen möchte ich glauben, daß die zur gleichen Frequenz gehörigen Eigenfunktionen im allgemeinen alle gleichzeitig angeregt sind. Mehrfachheit der Eigenwerte entspricht nämlich in der Sprache der bisherigen Theorie der *Entartung*. Der Reduktion der Quantisierung entarteter Systeme dürfte die willkürliche Aufteilung der Energie auf die zu einem Eigenwert gehörigen Eigenfunktionen entsprechen.

Zusatz bei der Korrektur am 28. II. 1926.

Für den Fall der klassischen Mechanik konservativer Systeme läßt sich die Variationsaufgabe schöner, als eingangs geschehen, ohne ausdrückliche Beziehung auf die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung folgendermaßen formulieren. Sei $T(q, p)$ die kinetische Energie als Funktion der Koordinaten und Impulse, V die potentielle Energie, $d\tau$ das Volumelement des Konfigurationsraums „rationell gemessen“, d. h. nicht einfach das Produkt $dq_1, dq_2 \dots dq_n$, sondern noch dividiert durch die Quadratwurzel aus der Diskriminante der quadratischen Form $T(q, p)$. (Vgl. Gibbs, Statistische Mechanik.) Dann soll ψ das „Hamiltonsche Integral“

$$(23) \quad \int d\tau \left\{ K^2 T \left(q, \frac{\partial \psi}{\partial q} \right) + \psi^2 V \right\}$$

stationär machen unter der normierenden Nebenbedingung

$$(24) \quad \int \psi^2 d\tau = 1.$$

Die *Eigenwerte* dieses Variationsproblems sind bekanntlich die stationären Werte des Integrals (23) und liefern nach unserer These die *Quantenniveaus der Energie*.

Zu (14'') sei noch bemerkt, daß man in der Größe α_2 im wesentlichen den bekannten Sommerfeldschen Ausdruck $-\frac{B}{\sqrt{A}} + \sqrt{C}$ vor sich hat (vgl. „Atombau“, 4. Aufl., S. 775).

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 27. Januar 1926.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

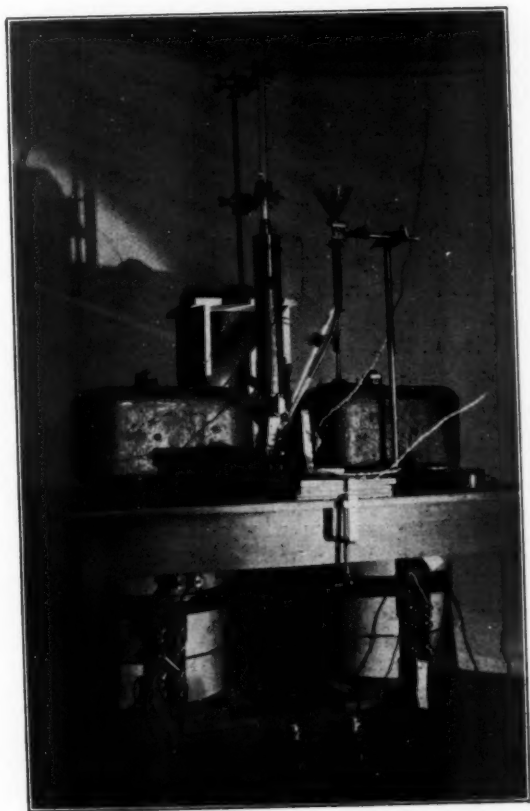


Fig. 1. Versuchsanordnung.

H. Decker.